This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06273904 4

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1843.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. GAY-LUSSAC, ARAGO, CHEVREUL, DUMAS,
PELOUZE, BOUSSINGAULT
ET REGNAULT.

Troisième Série.

TOME SEPTIÈME.

PARIS,
FORTIN, MASSON ET Cie, LIBRAIRES,
SUCCESSEURS DE CROCHARD,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 1.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1843.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR L'AFFINITÉ CHIMIQUE;

PAR M. MITSCHERLICH (1).

(Suite.)

L'acide sulfurique et l'acide nitrique ne peuvent avoir que bien peu d'affinité pour d'autres acides, comme les acides cinnamique et benzoïque par exemple. En général, cette propriété se retrouve entre tous les corps électro-négatifs. On peut en outre admettre que la chaleur dégagée par la combinaison chimique seule, nous donne la mesure de l'affinité que les corps ont entre eux; l'acide nitrique ne produit que très-peu de chaleur en se combinant avec l'acide cinnamique: elle est telle que, quand on prend une partie de ce dernier et qu'on y ajoute 8 parties d'acide nitrique, la température du mélange ne s'élève guère que de 40 degrés environ; quand l'acide benzoïque se combine avec l'acide sulfurique anhydre, la chaleur dégagée est beaucoup plus faible que quand la même quantité d'acide sulfurique anhydre se combine avec l'eau pour former l'acide monohydraté. Malgré le peu d'affinité de l'acide benzoïque et de l'acide sulfurique, on peut faire bouillir l'acide sulfobenzoïque qui résulte de la combinaison de ces corps avec un excès d'alcali ou d'une base quelconque,

(1) *Voir* la première partie, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV, page 67.

sans le décomposer; les acides nitrocinnamique et nitrobenzoïque se comportent de la même manière.

Quand la benzine, traitée par l'acide sulfurique anhydre, se change en acide sulfobenzinique, il se développe aussi une quantité de chaleur beaucoup moins considérable que quand la même quantité d'acide sulfurique anhydre passe à l'état de monohydrate. L'acide sulfobenzinique, dans lequel 1 atome d'acide sulfurique seulement se trouve libre, de façon à pouvoir saturer 1 atome de base, tandis que le second atome constitue un corps parfaitement neutre avec la benzine, n'est pas décomposé quand on le fait bouillir avec un excès de base.

Ces acides, ou bien leurs sels dissous, mis en contact avec des bases énergiques, se trouvent dans des conditions telles que des combinaisons inorganiques placées dans les mêmes circonstances seraient décomposées, tandis qu'ils résistent à cette action. La cause de cette résistance est due très-probablement à l'élimination de l'atome d'eau, qui permet le rapprochement des deux groupes d'atomes; il faut que cet atome d'eau puisse pénétrer de nouveau entre les deux groupes pour que la décomposition s'effectue. Mais la position relative des atomes des deux combinaisons peut être telle que la rentrée de l'eau soit empêchée: ainsi, quand on traite l'acide sulfobenzoïque par un excès de potasse jusqu'à ce qu'il commence à se décomposer, au lieu d'obtenir du sulfate et du benzoate de potasse, on obtient des produits de décomposition, entre autres du sulfite de potasse.

On peut citer des exemples analogues parmi les corps inorganiques : le chlorate de potasse peut être fondu sans subir de décomposition ; mais quand on le mélange avec de l'oxyde de cuivre ou un corps analogue, il arrive un moment où la décomposition se fait avec une violence telle que, malgré le dégagement d'oxygène gazeux qui enlève beaucoup de chaleur, l'oxyde de cuivre se trouve porté à une chaleur rouge. (M. Döbereiner, le premier, a

fait cette observation en se servant de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse.) L'oxyde de cuivre se maintient à cette température élevée pendant toute la durée de la décomposition du chlorate de potasse en oxygène et chlorure de potassium, sans subir d'altération, et sans qu'il y ait formation d'hyperchlorate de potasse.

Les atomes élémentaires du chlorate de potasse se trouvent en contact plus immédiat que ceux d'un sulfobenzoate et de la potasse en dissolution dans l'eau, puisqu'ils forment l'atome composé lui-même, et c'est précisément pour cette raison qu'il est plus extraordinaire de voir que l'affinité du chlore pour le potassium, qui surpasse de beaucoup celle de l'oxygène pour le même corps, ne devient active que dans certaines circonstances ; cependant elle doit nécessairement être plus forte que la somme de toutes les affinités qui sont en jeu, c'est-à-dire celle de l'oxygène pour le chlore, de l'oxygène pour le potassium, de l'acide chlorique pour l'oxyde de potassium. Il doit en être ainsi, puisque, la combinaison du chlore avec le potassium ayant une fois commencé, elle continue seule et sans intervention de chaleur extérieure; ainsi, la réaction chimique n'est pas déterminée par l'application de la chaleur, qui tendrait à faire passer l'oxygène à l'état gazeux, qui est son état naturel.

Il me paraît que c'est à l'arrangement des atomes qu'il faut attribuer la cause pour laquelle la décomposition du chlorate de potasse ne s'opère que dans certaines circonstances. Les atomes d'oxygène peuvent séparer le chlore du potassium, de telle façon que la combinaison ne peut s'effectuer que par l'intermédiaire d'une substance n'agissant que par son contact et qui change la position respective de ces atomes.

Les substances qui fusent et qui détonent comme les fulminates, les picrates, se comportent comme les sulfocinnamates et les sulfobenzoates. Quoique les éléments

de ces combinaisons soient contenus dans le même atome, et que pour cette raison ils doivent être très-rapprochés, ils ne se transforment cependant pas à la température ordinaire dans les combinaisons qui devraient en résulter si l'affinité chimique seule était en jeu; il y a lieu de croire que la position relative des atomes empêche ces combinaisons, qui se produisent avec une extrême violence, à une température élevée.

Les éthers acides et neutres nous offrent les mêmes phénomènes que les acides sulfobenzoïque, nitrocinnamique, et les combinaisons de ce genre.

Il ne se développe que très-peu de chaleur pendant la formation de l'acide sulfovinique; en faisant un mélange de deux parties d'alcool et d'une partie d'acide sulfurique, la température ne s'élève que jusqu'à 70 degrés; en faisant un mélange d'une partie d'acide sulfurique et d'une partie d'eau, et y ajoutant deux parties d'alcool, la température s'élève à 68 degrés.

Dans la première expérience, la moitié de l'acide sulfurique se combine avec l'alcool pour former de l'acide sulfovinique, tandis que dans la seconde il ne s'en produit pas. Il n'y a donc pas sensiblement plus de chaleur développée par la formation de l'acide sulfovinique que par la combinaison de l'hydrate d'acide sulfurique SO^3, H^2O avec l'eau. Ainsi, la chaleur développée, quand l'acide sulfurique monohydraté se change en acide sulfovinique qui se combine avec l'eau, n'est guère plus considérable que celle qui se produit quand l'acide sulfurique hydraté se combine avec une nouvelle portion d'eau. L'acide sulfovinique étendu d'une grande quantité d'eau se décompose peu à peu en acide sulfurique et en alcool: la décomposition est rapide quand on le porte à l'ébullition. Plusieurs sulfovinates, parmi lesquels se trouvent ceux de chaux, de strontiane et de baryte, se décomposent quand on les évapore à siccité.

Plusieurs éthers composés se décomposent peu à peu

quand ils sont en contact avec l'eau. Cela nous prouve que l'acide des éthers composés n'y est retenu que par une bien faible affinité. Cependant le sulfovinate de potasse, c'est-à-dire la combinaison d'oxyde d'éthyle et d'acide sulfurique avec le sulfate de potasse, n'est pas détruite quand on fait bouillir sa dissolution aqueuse avec un excès de potasse, c'est-à-dire avec la base la plus énergique que nous connaissions.

On peut dissoudre la plupart des éthers dans une dissolution alcoolique d'ammoniaque, et les faire bouillir avec ce corps sans qu'ils éprouvent la moindre altération, puisqu'on peut les précipiter de nouveau par l'eau. Les exemples que je viens de citer rentrent dans les conditions habituelles de la précipitation des sels, puisque les matières en présence sont en dissolution.

De même que pour l'acide sulfobenzoïque, la position des atomes doit être la cause pour laquelle la décomposition des éthers composés ne s'effectue pas. On peut s'en faire une idée en supposant, par exemple, que l'acide occupe la place de l'atome d'eau, ou bien des deux atomes d'hydrogène et de l'atome d'oxygène qui se trouvent dans le groupe de l'alcool, et qu'il est entouré par les autres molécules de l'alcool; tandis que, dans les sels ordinaires, les acides et les bases se trouvent juxtaposés.

Mais, s'il faut le concours de certaines circonstances pour effectuer la décomposition des éthers, leur formation n'a lieu de même que dans certaines conditions.

En mettant une base dissoute en présence d'un acide, la combinaison se fait directement; si les proportions sont bien observées, elle est complète; tandis qu'en employant un excès d'alcool dans la préparation des éthers, il reste toujours de l'acide libre dans le liquide. Quel que soit l'excès d'alcool employé dans la préparation de l'acide sulfovinique, on ne parvient jamais à transformer tout l'acide sulfurique employé en acide sulfovinique; les éthers

se produisent rarement à la température ordinaire, comme l'acide sulfovinique; ordinairement la température doit être élevée, et il faut laisser l'acide agir pendant bien longtemps sur l'alcool, comme cela a lieu dans la préparation de l'éther oxalique. D'autres, et c'est le cas de l'éther acétique, ne se forment que très-lentement et en très-petite quantité, quelles que soient les proportions d'acide et d'alcool employées, et quelles que soient les circonstances dans lesquelles on met ces corps en présence; ce même éther se forme cependant rapidement et en grande quantité quand il y a un autre acide en présence. D'autres éthers ne se produisent pas quand on emploie l'acide libre et l'alcool seuls; tels sont les éthers benzoïque, nitrobenzoïque, les éthers des acides gras; mais ils se forment rapidement en présence d'autres acides. Il suffit d'ajouter 10 pour 100 d'acide sulfurique à un des acides que je viens de nommer pour obtenir son éther avec la plus grande facilité; la production de l'éther composé est d'autant plus ralentie, qu'on ajoute moins d'acide sulfurique. Quand on distille un mélange d'acide sulfovinique et d'acide acétique, il se fait de l'éther acétique à la température à laquelle celui-ci bout, et il reste de l'acide sulfurique. Il se peut que, dans la préparation de l'éther acétique au moyen d'un mélange d'alcool, d'acide acétique et d'acide sulfurique, il se produise d'abord de l'acide sulfovinique; celui-ci, cédant son oxyde d'éthyle à l'acide acétique, mettrait de l'acide sulfurique en liberté capable de réagir sur une nouvelle quantité d'alcool; cependant il n'est pas absolument nécessaire d'admettre que la production de l'éther acétique soit précédée de la formation de l'acide sulfovinique. Si l'on mêle une partie d'acide sulfurique avec 10 parties d'acide acétique, et qu'on ajoute à ce mélange 10 parties d'alcool, on ne peut y démontrer la présence de l'acide sulfovinique, même après avoir poussé la réaction jusqu'à ce qu'une partie de l'éther acétique formé ait passé à la distillation.

On pourrait admettre que l'acide sulfovinique est décomposé à l'instant même de sa formation. Mais cette explication ne suffit plus quand il s'agit d'autres acides; l'éther acétique se produit bien plus facilement que l'éther chlorhydrique lui-même quand on le prépare au moyen de l'acide chlorhydrique. En outre, l'éther chlorhydrique n'est pas décomposé quand on le distille avec de l'acide acétique, dans lequel il se dissout très-aisément; bien plus, d'après Duflos il se forme de l'éther chlorhydrique, mais en très-petite quantité, quand on traite l'éther acétique par de l'acide chlorhydrique.

Une dissolution de chlorure de zinc qui bout à 140 degrés, et qui, traitée par de l'alcool, ne fournit que très-peu ou point d'éther ordinaire, détermine la formation de l'éther acétique absolument comme le ferait l'acide sulfurique. Un mélange d'alcool, d'acide acétique et d'acide oxalique fournit de l'éther acétique; l'éther oxalique, distillé à plusieurs reprises avec de l'acide acétique, ne fournit pas d'éther acétique. On obtient des résultats analogues avec d'autres acides.

Il ne se forme pas d'éther benzoïque en distillant de l'éther chlorhydrique sur de l'acide benzoïque. La formation des éthers composés est donc due simplement à la présence d'un de ces acides, qui décompose l'alcool et dispose ses éléments à se combiner avec les acides acétique et benzoïque, etc.

Quand on fait agir une base hydratée, la potasse par exemple, sur un éther composé, l'acide de l'éther se combine avec elle, et par la fixation de 1 atome d'eau il se reproduit de l'alcool; si l'on chauffe une base anhydre, la chaux par exemple, avec du sulfovinate de potasse (*Schriften de R. Academie,* f. d. J. 1833, S 522), on obtient de l'alcool et de l'huile de vin pesante, mais pas d'éther.

On peut laisser agir la chaux, l'oxyde de potassium, le chlorure de calcium sur l'alcool, sans que ces substances,

qui ont une très-grande affinité pour l'eau, le transforment en éther et eau. Il résulte de ces considérations, et surtout de la première, que les éthers composés ne sont pas des sels qui se comportent à la manière des sels ordinaires dans lesquels l'éther jouerait le rôle de base. Si l'éther était une base, les éthers composés devraient principalement se former par la dissolution des acides dans l'éther, ce qui n'arrive jamais. La plupart des acides ne se combinent pas avec l'éther; bien mieux, on n'obtient pas d'acide sulfovinique quand on fait absorber de l'éther par de l'acide sulfurique, et qu'on laisse ensuite ce mélange attirer lentement l'humidité de l'air pour éviter toute élévation de température; il faut chauffer ce mélange à une température de 140 degrés, et l'y maintenir pendant quelque temps si l'on veut obtenir de l'acide sulfovinique. Il est probable, d'après ce que je viens de dire, que l'éther diffère de la base des éthers composés par l'arrangement moléculaire; en un mot, que le groupe de l'oxyde d'éthyle $C^4H^{10}O$, qui se trouve combiné avec l'eau dans l'alcool, ou avec les acides dans les éthers composés, se change en éther par un nouveau groupement ou par une combinaison plus intime de ses éléments.

Beaucoup de faits conduisent à admettre qu'une évolution pareille peut avoir lieu, et M. Dumas, dans son Mémoire sur les types chimiques, en fait une loi pour les cas où une molécule est enlevée dans un type chimique sans être remplacée par une autre.

On comprend que l'éther dissous dans l'eau n'en fixe pas et ne se change pas en alcool. Le nom d'oxyde d'éthyle convient donc parfaitement au corps qui est contenu dans les éthers composés, tandis qu'on peut très-bien garder celui d'éther pour l'éther ordinaire.

Ainsi la formation de l'éther serait due simplement à l'élimination de l'eau dans l'alcool, à celle des acides dans les éthers composés, sans qu'à la place de cette eau il rentre un autre corps dans le composé; on peut regarder l'alcool

comme une espèce d'éther composé qui contient de l'eau au lieu de contenir un acide, et dans lequel l'eau ne serait retenue que par une affinité assez faible, mais dans lequel cependant cette eau ne pourrait être enlevée par une action mécanique, que dans une certaine condition. Cette condition est remplie, pour l'alcool et pour les éthers composés, par différentes substances qui sont plus électro-négatives, et qui agissent par leur contact. Cette élimination d'eau peut avoir lieu par de l'acide fluoborique, par plusieurs chlorures, principalement par le chlorure de zinc, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, etc.

Quand on fait passer du gaz fluoborique dans l'alcool, il se forme de l'éther, parce que l'alcool perd d'abord 1 atome d'eau, et que les acides qui n'entrent pas en combinaison transforment ensuite l'oxyde d'éthyle en éther. Quand on dissout du chlorure de zinc fondu dans de l'alcool et qu'on soumet ce mélange à la distillation, il passe d'abord de l'alcool; à 200 degrés la formation de l'éther commence, et elle atteint sa plus grande intensité de 210 à 220 degrés; au-dessus de cette température il passe de l'éther aqueux, enfin de l'eau et les deux carbures d'hydrogène observés par M. Masson, auquel on doit cette méthode pour la préparation de l'éther. Il se fait évidemment dans cette action une combinaison de chlorure de zinc et d'alcool; cette combinaison se détruit, à la température de 210 à 220 degrés, en eau qui reste unie au chlorure de zinc, tandis que celui-ci détermine la transformation de l'oxyde d'éthyle, base des éthers, en éther ordinaire.

Il se fait de l'acide sulfovinique par le contact de l'alcool et de l'acide sulfurique, à une température inférieure à celle qui est nécessaire à la production de l'éther, et l'on a admis que la formation de l'éther provient de la décomposition de cet acide; mais l'expérience suivante suffit pour réfuter cette explication. On étend de l'acide sulfurique d'une quantité d'eau telle qu'il puisse entrer en ébullition à la

formation. Si cependant on plonge du platine métallique dans un mélange de ces gaz, leur combinaison s'effectue à l'instant sur la surface métallique.

On peut faire le mélange de ces gaz dans les proportions qui constituent l'eau, et au bout d'un temps très-court, l'hydrogène et l'oxygène sont si intimement répartis, que chaque molécule de l'un de ces corps doit se trouver en présence d'une molécule de l'autre; puisque les molécules des corps gazeux possèdent une mobilité excessive, et que leur cohésion n'est pas un obstacle à leur combinaison, comme cela arrive pour les corps solides et liquides; puisque enfin on peut supposer que l'affinité de l'hydrogène et de l'oxygène dans l'eau équivaut à une pression de plusieurs milliers d'atmosphères; il faut donc bien admettre qu'outre les raisons ordinaires qui s'opposent à la combinaison chimique, il y en a une autre qui empêche la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, en neutralisant leur affinité naturelle.

Quelques corps dissous se comportent entre eux de la même manière que l'hydrogène et l'oxygène à l'égard du platine. On peut abandonner pendant bien longtemps une dissolution de sucre de canne, sans que celui-ci soit en rien altéré; mais si l'on y ajoute de l'acide sulfurique dilué, le sucre, sans se combiner avec l'acide sulfurique, fixe de l'eau et se transforme en glucose. La décomposition du gaz ammoniac par le cuivre incandescent est un des exemples peu nombreux dans lesquels la décomposition d'un corps gazeux est provoquée par un corps solide; nous avons, au contraire, de nombreux exemples de décompositions de ce genre entre des corps liquides et des corps solides qui ne subissent eux-mêmes aucun changement dans la réaction; par exemple, la décomposition du bioxyde d'hydrogène sous l'influence de divers corps, la décomposition du chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre et autres bases fixes.

On doit, avant de pouvoir étudier pourquoi certaines réactions chimiques ont lieu sous l'influence de corps qui n'y interviennent que par leur présence, chercher à se rendre compte de la manière dont les corps qui ne se combinent pas chimiquement, se comportent quand ils sont mis en contact immédiat.

On peut démontrer, avec la plus grande facilité, l'attraction qu'un corps solide exerce sur un corps gazeux, en employant le premier dans un état tel qu'il présente la plus grande surface possible sous le plus petit volume, en feuilles très-minces, ou, mieux encore, en poudre impalpable. Le charbon et beaucoup de substances très-peu fusibles, comme le platine, par exemple, qu'on peut obtenir dans un état de ténuité extrême, se prêtent parfaitement à ces expériences.

J'ai calculé, dans le tome Ier de mon *Traité de Chimie*, la surface que représenterait 1 pouce cube découpé en petits cubes de $\frac{1}{2400}$ de pouce de côté par deux séries de tranches perpendiculaires. Elle équivaut, en négligeant la grosseur des cellules, à 100 pieds carrés.

Si l'on prépare une substance quelconque dans un état de ténuité tel qu'on puisse supposer que sa division ne s'est arrêtée qu'à son atome, ou au moins à un degré dont on connaisse l'approximation, on peut encore calculer la surface qu'elle représenterait.

Le calcul peut donner la valeur du plus grand diamètre d'un atome d'une combinaison chimique, quand celle-ci peut s'obtenir, à l'état de lames minces ou de vésicules, par les couleurs que celles-ci présentent; ainsi le diamètre d'un atome d'eau doit être au plus de $\frac{1}{10000000}$ de pouce, d'après la couleur que présente la paroi la plus mince d'une bulle de savon.

En réduisant une dissolution étendue de chlorure de platine au moyen du carbonate de soude et de l'acide formique ou tartrique, ou bien en décomposant du sulfate de platine très-dilué par de l'alcool faible, le platine métallique qu'on

obtient dans ces deux cas doit être à l'état moléculaire, puisque les molécules, au moment de la réduction, sont séparées par l'eau qui empêche nécessairement leur agglomération.

Un volume de 1 pouce cube, rempli de globules, que nous supposerons, pour plus de facilité, n'avoir que $\frac{1}{10000000}$ de pouce de diamètre, mais placés de telle façon que les droites passant par leurs centres soient perpendiculaires ou parallèles entre elles, présentera une surface de 218166 pieds carrés. Dans toute autre position, la surface serait encore augmentée si les globules se touchaient; il est possible que le noir de platine offre une surface aussi considérable.

Le charbon de bois est le corps le plus convenable pour étudier l'action des grandes surfaces sur les gaz, et les expériences de M. de Saussure ont, à cet égard, une très-grande importance. La fibre végétale ne fond pas quand on la chauffe avec ménagement, de sorte que le charbon résultant de sa calcination conserve encore la forme de la fibre dont il provient; on peut très-aisément s'en convaincre, en plaçant la section transversale d'une branche carbonisée sous le microscope. On y découvre encore chaque cellule de la plante, et l'on peut s'assurer que la forme des parois de celles-ci est restée intacte.

Les cellules du charbon de bois ont, terme moyen, un diamètre de $\frac{1}{2400}$ de pouce; leur surface équivaudrait donc à 100 pieds carrés, si le charbon lui-même n'occupait pas d'espace. J'ai préparé un charbon de bois qui pesait $0^{gr},9565$; en le faisant bouillir pendant quelque temps avec de l'eau pure, et l'essuyant simplement à la surface, son poids était de $2^{gr},2585$; son poids, sous l'eau, était de $0^{gr},110$. L'espace dans lequel l'eau avait pénétré, et dans lequel par conséquent les fluides élastiques pouvaient pénétrer à leur tour après l'expulsion de celle-ci, constituait donc les $\frac{5}{8}$ du volume total du charbon; en tenant compte de l'espace occupé par le charbon lui-même pour calculer

la grandeur de la surface, celle-ci n'est plus que de 73 pieds carrés. M. de Saussure a trouvé que le charbon de bois absorbe trente-cinq fois son volume d'acide carbonique à la température de 12 degrés, et sous une pression de $26^{p},895$; mais ces 35 volumes d'acide carbonique se trouvent dans un espace qui fait les $\frac{5}{8}$ du volume total du charbon, et, par conséquent, cinquante-six fois plus petit que l'espace occupé primitivement par l'acide carbonique.

D'après les expériences de M. Addami, l'acide carbonique se liquéfie sous une pression de 36,7 atmosphères, la température étant de 12 degrés; nous sommes donc conduits à conclure que plus du $\frac{1}{3}$ de l'acide carbonique qui s'est condensé dans les pores du charbon, s'y trouve à l'état liquide sur les parois des cellules.

Si 35 pouces cubes d'acide carbonique sont condensés sur une surface de 73 pieds carrés, ou de 10512 pouces carrés, l'épaisseur de la couche d'acide carbonique liquide qui couvre les parois des cellules doit se représenter par 0,000002 de pouce. Cette couche est plus épaisse quand l'expérience se fait avec du gaz ammoniac, de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfureux, qui n'ont pas besoin d'une pression aussi énorme pour se liquéfier, et qui sont absorbés en quantités beaucoup plus considérables. Puisque tous les corps poreux, en offrant au gaz une surface considérable, agissent de la même manière que le charbon, il faudrait admettre que les gaz qui sont en contact avec des corps solides se trouvent dans un état particulier qu'ils ne présentent pas quand ils en sont éloignés; et, de plus, puisque l'épaisseur de la couche de gaz condensé varie, l'attraction ne se manifeste pas seulement sur le gaz qui se trouve en contact immédiat avec le corps solide; elle agit à des distances variables. Mais les corps poreux n'agissent pas par leur surface seulement; car, s'il en était ainsi, l'absorption de différents gaz par des substances différentes devrait se faire dans la même proportion. Cela n'est pas, puisque, d'après

M. de Saussure, le bois condense proportionnellement plus d'acide carbonique que le charbon; de même, l'asbeste, l'écume de mer, les tissus de coton et de soie absorbent les différents gaz dans d'autres proportions que le charbon de buis.

Le pouvoir absorbant des substances pulvérulentes a été très-peu étudié jusqu'à présent; le noir de platine, préparé par la méthode de Davy, surpasse de beaucoup tous les autres : 10 grains condensent 0,550 pouce cube d'oxygène, c'est-à-dire que 1 pouce cube en condenserait 253,440 pouces cubes (*Chimie du platine*, par Dôbereiner, p. 64); mais il est impossible de décider quel est le volume que prend le platine quand il a condensé de l'oxygène, parce qu'il est à l'état de poudre. La propriété que possèdent certains corps, comme la silice, de condenser l'humidité de l'air, peut nous autoriser à conclure qu'ils sont aptes à condenser les gaz.

De même que les corps solides attirent les gaz, de même ils sont capables d'exercer cette attraction sur des corps liquides ou d'autres corps solides; ainsi l'on peut, au moyen du charbon de bûis, enlever à l'alcool l'huile de pomme de terre qu'il tient en dissolution; en faisant bouillir le charbon avec de l'eau, l'huile passe inaltérée avec celle-ci : cette force d'attraction enlève les matières colorantes solides aux liquides qui les tiennent en dissolution.

Quelques précipités ont la propriété d'attirer une partie des sels solubles qui les baignent; ils peuvent les entraîner avec eux, mais les lavages les enlèvent ensuite.

J'ai dissous du nitrate de baryte dans 10 parties d'eau; après en avoir précipité la moitié à peu près par de l'acide sulfurique, quand le précipité se fut déposé, j'ai déterminé la quantité de nitrate de baryte que contenait le liquide clair qui surnageait le précipité. Le liquide filtré provenant du lavage du précipité a été évaporé, et le nitrate de baryte qu'il contenait a été dosé.

En soustrayant le poids de ce nitrate et le poids du sulfate de baryte obtenu du poids total du précipit

mouillé, on connait le poids de l'eau contenue dans le liquide. En calculant d'après ces données, d'une part le poids du nitrate de baryte contenu dans le liquide qui surnageait le sulfate formé, et d'autre part celui du liquide qui mouillait le précipité, on trouve que les $\frac{2}{3}$ seulement de ce dernier s'y trouvaient dissous, et que le $\frac{1}{3}$ que l'on trouve en plus dans les eaux de lavage devait être condensé par l'attraction exercée par le précipité de sulfate. Si, au lieu de précipiter une dissolution de nitrate de baryte, on emploie le chlorure de barium, celui-ci n'est pas entraîné.

Mais si l'on précipite une dissolution de nitrate et de sulfate de soude par du nitrate de baryte, et qu'on lave le précipité jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau de lavage ne laisse plus de trace de matière solide sur un couteau de platine, il arrive dans ce cas que le sulfate de baryte peut retenir encore 2 pour 100 de nitrate de soude; pour les lui enlever, il faut calciner le précipité et le laver ensuite.

Ainsi le sulfate de baryte exerce une attraction si faible sur le chlorure de barium, qu'il ne peut l'enlever à sa dissolution aqueuse; quant au nitrate, l'attraction est déjà assez forte pour nécessiter une grande quantité d'eau pour le lui enlever; mais l'eau est incapable d'enlever complétement au sulfate de baryte le nitrate de soude qu'il entraîne lorsqu'il prend naissance.

On peut très-bien juger de la force d'attraction que les corps solides exercent les uns sur les autres en considérant l'action de la colle-forte sur le bois et le verre; si l'on couvre une lame de verre d'une vessie humide, et qu'après l'avoir fait sécher, on cherche à la détacher, on enlève des morceaux de verre. L'attraction exercée sur le verre par la vessie est donc plus forte que la cohésion des molécules du verre lui-même; mais si on laisse la lame de verre recouverte de la vessie sèche pendant quelque temps dans l'eau bouillante, la gélatine se dissout, et rien n'empêche de l'enlever avec facilité.

Quoique cette attraction soit très-forte, elle est cependant moins considérable que celle du sulfate de baryte sur le nitrate de soude. L'attraction que les corps solides exercent sur les corps liquides et gazeux se manifeste non-seulement par le contact immédiat, mais aussi à une distance déterminable. On peut le prouver en employant des lames de verre ou de quartz ayant des surfaces complétement planes. On suspend la première, et l'on munit la seconde d'une garniture dans laquelle on peut loger des poids. J'ai débarrassé deux lames ainsi disposées de toute l'humidité adhérente; la couche plus mince interposée se serait fait reconnaître au moyen des anneaux colorés de Newton ; en comprimant ensuite ces lames jusqu'à ce que les anneaux colorés commencent à apparaître, on peut facilement déterminer leur distance. A l'apparition du second anneau, la lame inférieure, dont le poids était de 14 grammes, restait attachée à la première; les surfaces rapprochées n'avaient que 1 pouce carré : quand on les rapprochait de manière à obtenir le noir du premier anneau sur la presque totalité de la surface, on pouvait y suspendre plusieurs livres. En laissant pendant quelque temps cet appareil sous le récipient d'une machine pneumatique, les lames ne se détachèrent pas ; la pression atmosphérique n'intervient donc pas pour les maintenir au contact.

On sait que ce genre d'attraction s'exerce principalement pendant la cristallisation des corps. Un corps dissous se dépose sur des fils ou des corps solides quelconques suspendus dans le liquide, bien plus vite que si ceux-ci ne s'y trouvaient pas. Les cristaux se déposent bien plus vite encore autour d'un cristal déjà formé que dans toute autre portion du liquide, quand, par exemple, la force du dissolvant est diminuée par un abaissement de température.

La force dissolvante de l'eau agit donc avec moins d'énergie près d'un cristal formé qu'à une certaine distance de celui-ci.

Dans quelques cas on se rend très-aisément compte des

combinaisons chimiques que l'action des corps solides sur les liquides et les gaz peut provoquer, mais dans d'autres l'explication peut devenir plus difficile. Il est possible que la condensation seule puisse en être la cause pour les corps gazeux. On peut très-bien expliquer de cette manière la détonation que M. Thenard observa en introduisant du charbon dans un mélange d'acide sulfhydrique et d'oxygène; quand le noir de platine qui a condensé de l'oxygène est mis en contact avec de l'acide chlorhydrique, il se fait des chlorures de platine, d'après M. Dôbereiner. On comprend très-bien que, dans ce cas, l'oxygène condensé peut s'emparer facilement de l'hydrogène de l'acide; cependant l'affinité du chlore pour le platine intervient nécessairement aussi dans cette action. L'affinité de l'or pour le chlore provoque la décomposition de l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique quand on place des feuilles d'or dans l'eau régale, puisque l'eau régale ne contient du chlore libre qu'après avoir été chauffée, ou bien qu'on l'a abandonnée à elle-même pendant longtemps.

Quand un gaz se trouve à l'état naissant, il se présente un phénomène analogue à ceux dont nous venons de parler : le gaz se combine souvent avec un corps qui, mis en contact avec lui, dans d'autres circonstances, ne subirait de sa part aucune action: ainsi, dans les cas où l'affinité chimique de deux gaz est faible, il se peut que leur condensation les amène à se combiner chimiquement.

Cependant il paraît douteux qu'on doive attribuer la combinaison de deux corps qui, comme l'hydrogène et l'oxygène, ont entre eux une si grande affinité, aux effets de la condensation seulement, quoique nous soyons autorisés à admettre que, dans les divers états physiques du platine, il se fait toujours une condensation de gaz à sa surface.

On sait qu'en feuilles et en fils le platine agit tout aussi bien qu'à l'état de mousse ou de noir; mais les combinaisons

se font d'autant plus lentement que les surfaces employées sont plus petites.

Les lames et la mousse de platine ne condensent pas une bien grande quantité d'oxygène ; mais en comparant leur surface à celle du noir de platine, on s'aperçoit qu'il doit en être ainsi. La mousse de platine provenant de la décomposition du chlorure double de platine et de potassium se forme à une température à laquelle le mélange commence à s'agglomérer, et se présente sous la forme de lamelles qui, certes, ne peuvent offrir une surface assez considérable pour permettre d'apprécier facilement une condensation des gaz.

Une expérience, qui a d'abord été faite par M. Fusinieri, et qu'il est, du reste, très-facile de répéter, prouve qu'il y a de l'air et de l'humidité condensés à la surface du verre. Si l'on verse dans un tube de verre du mercure bouilli qu'on a laissé refroidir dans le vide, on observe qu'il cède de l'air quand on le chauffe, même quand on a pris la précaution de s'assurer par le microscope qu'il n'en restait plus de trace adhérente aux parois. Mais si, dans un tube de verre qui a été exposé à une température élevée, on verse du mercure au moyen d'un entonnoir dont la pointe touche le fond du tube, et qu'ensuite on le chauffe, il ne cède pas la moindre bulle d'air, même quand on se sert du mercure qui a été agité avec de l'air et de l'eau, et qu'on a laissé se dessécher simplement à l'air libre ; ainsi les bulles gazeuses que le mercure cédait dans la première expérience devaient provenir de l'air et de l'eau condensés sur les parois du tube ; mais cette quantité d'air et d'eau condensés dans le premier cas est si minime, qu'on ne peut en constater la présence que par l'expérience que nous venons de rapporter.

Il serait impossible de prouver la condensation d'un gaz quelconque à la surface de lames de platine, en supposant même qu'elle y fût aussi considérable que celle de l'acide carbonique à la surface du charbon.

Un mélange d'alcool et d'oxygène se comporte en pré-

sence du platine, absolument de la même manière qu'un mélange d'hydrogène et d'oxygène. L'oxygène est sans action sur l'alcool faible ou concentré; le noir de platine provoque leur combinaison. D'autres corps encore sont dans ce cas. On a cru que, pour opérer cette réaction, il fallait recourir à l'emploi des ferments, jusqu'à ce que M. Duflos eût prouvé que des copeaux de bois imbibés d'acide acétique agissaient d'une manière analogue au noir de platine. On aurait pu croire que l'acide acétique dont on s'était servi avait déposé des ferments sur les copeaux; mais ces ferments auraient été bientôt décomposés par l'oxygène de l'air; et M. Duflos a constaté qu'avec des copeaux seuls on pouvait transformer l'alcool en acide acétique pendant des mois entiers.

Quand on prépare l'acide acétique en exposant de la bière ou des liqueurs fermentées de ce genre à l'action de l'air, elles se troublent et déposent des matières de nature organique. Ces matières spongieuses, agissant à la façon du noir de platine, peuvent condenser de l'oxygène et déterminent alors la combinaison de ces corps.

On se rend mieux compte de l'action des corps qui agissent par leur contact, quand on étudie les cas dans lesquels ils provoquent des décompositions. Si l'on fait passer du gaz ammoniac sur de la tournure de cuivre ou de fer incandescents, il est complétement décomposé en gaz azote et en gaz hydrogène; tandis qu'en le faisant passer à la même température sur de la tournure de platine ou des fragments de verre, il ne s'en décompose au contraire qu'une quantité extrêmement faible.

La décomposition du bioxyde d'hydrogène est de la plus haute importance; elle n'a lieu qu'à la surface des corps solides et en raison même de l'étendue de cette surface; mais les bases et les acides agissent sur lui d'une façon toute différente : les premiers provoquent la décomposition du bioxyde d'hydrogène, les seconds le rendent plus stable.

La décomposition du chlorate de potasse en contact avec l'oxyde de cuivre, le bioxyde de manganèse et autres oxydes de ce genre, nous offre encore un intérêt particulier. Quand on chauffe du chlorate de potasse, il fond, et, à une température un peu plus élevée, il se transforme en oxygène, en chlorure de potassium et en hyperchlorate de potasse, qui, à son tour, se décompose en oxygène et en chlorure de potassium. Mais si, au lieu de chauffer le chlorate de potasse seul, on le mélange préalablement avec un des oxydes que je viens de nommer, il se transforme en oxygène et en chlorure de potassium, à la température de sa fusion, sans qu'il y ait alors production d'hyperchlorate de potasse.

Pour se rendre un compte bien exact de l'action des oxydes dans ces cas, on peut disposer l'expérience suivante : on met dans un tube bouché un mélange d'oxyde de cuivre et de chlorate de potasse, et, dans un second, on introduit du chlorate seul; on les munit de tubes recourbés propres à recueillir les gaz, et on les place ensemble dans un bain d'alliage. A une certaine température, le chlorate mélangé d'oxyde de cuivre se décompose complétement, tandis que le chlorate seul ne cède pas une trace d'oxygène. En mélangeant le chlorate de potasse avec de la silice, il se comporte absolument comme le chlorate seul.

La décomposition du chlorate de potasse est accompagnée d'un développement de chaleur. Ce phénomène se présente pendant la décomposition du bioxyde d'hydrogène. C'est à cette chaleur, ou bien à la cause qui la développe, qu'il faut attribuer la décomposition simultanée de l'eau oxygénée et de l'oxyde d'argent, ainsi que des autres oxydes, qui perdent leur oxygène à une température élevée.

La transformation du ligneux et de l'amidon en dextrine, celle de la dextrine, de la gomme et du sucre en glucose, est produite par un corps liquide.

On sait qu'en faisant bouillir de l'amidon avec de l'acide

sulfurique dilué, il se convertit promptement en dextrine et en glucose. Quelle que soit l'époque de l'opération à laquelle on examine le liquide, on y trouve l'acide sulfurique à l'état de liberté et toujours en même quantité; mais la réaction, qui consiste en une simple fixation d'eau, marche d'autant plus rapidement qu'on a employé plus d'acide sulfurique.

On peut opérer la même transformation en se servant d'acide azotique, et l'on obtient un produit intermédiaire qui offre quelque intérêt. On prend, par exemple, 40 parties d'amidon sec, qu'on humecte avec 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau, et y ajoutant ensuite 2 pour 100 du poids de l'amidon en acide nitrique, on laisse ce mélange se dessécher, d'abord à l'air libre, puis enfin au bain-marie. Le résidu sec se dissout complétement dans l'eau, et, en ne prenant que 5 parties d'eau pour 1 partie de fécule, la dissolution se prend en gelée par le refroidissement. Dans cet état, elle ressemble beaucoup à l'empois que fournissent beaucoup de mousses, et qu'on prépare généralement avec des lichens et des algues. Si l'on fait bouillir cette dissolution pendant longtemps, et surtout en y ajoutant un peu d'acide, elle perd la propriété de faire gelée. La formation de la dextrine et du glucose est due à la fixation d'eau déterminée par l'action des acides.

La transformation de l'amidon en dextrine peut encore s'effectuer à l'aide d'une température de 150 degrés. Ainsi les acides et la chaleur opèrent encore ici absolument comme le platine et la chaleur dans la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène. La diastase, à une température de 75 degrés, se comporte, à l'égard de l'amidon, comme les acides. Comme on n'a pas, jusqu'à présent, pu obtenir ce corps à l'état de pureté, on ne peut plus prouver qu'il n'ait pas subi quelque altération pendant la transformation de l'amidon; cependant, puisque la réaction s'opère au moyen d'une quantité si minime de diastase, même impure, on

peut raisonnablement admettre qu'elle n'agit véritablement que par son contact.

Quelques centièmes d'acide sulfurique, ajoutés à une dissolution de sucre de canne, suffisent, même à froid, pour le transformer en glucose et pour pouvoir prouver la présence de ce corps dans le liquide, au moyen du sulfate de cuivre et de la potasse. D'autres acides le transforment aussi à froid. L'acide acétique agit de la même manière, mais à chaud seulement.

C'est pour cette raison qu'on ajoute de la chaux aux jus sucrés des plantes dont on veut retirer du sucre de canne. J'ai examiné le jus des betteraves, et j'ai toujours trouvé qu'il était parfaitement neutre, de façon que la transformation dont nous venons de parler est impossible dans la betterave elle-même; mais toute blessure peut devenir la cause de la production d'acides, et alors le sucre subit des altérations.

J'ai obtenu le sucre provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le sucre de canne à l'état de cristaux. Le sucre qu'on obtient en ajoutant de la levure de bière à une dissolution de sucre de canne paraît différer du sucre de raisin. Je n'ai pu l'obtenir cristallisé, et il dévie la lumière polarisée beaucoup moins qu'une égale quantité de sucre de raisin. Sa formation est très-remarquable : elle est due à une substance mélangée avec les globules de ferment ; c'est la dissolution aqueuse de cette matière qui détermine la transformation du sucre de canne en ce nouveau sucre. C'est pour cette raison que la fermentation s'établit beaucoup plus lentement dans une dissolution de sucre de canne, quand on emploie de la levure lavée au lieu d'employer de la levure ordinaire. Il faut, dans ce premier cas, donner à la levure ordinaire le temps nécessaire pour qu'une partie se transforme en ce corps soluble. La levure ordinaire provoque la fermentation aussi vite dans une dissolution de sucre de canne que dans une dissolution de glucose.

Ce genre de sucre diffère aussi, en outre, de celui qu'on obtient en fondant le sucre de canne.

En fondant le sucre de canne à une température de 160 degrés, il devient complétement déliquescent, se dissout dans l'alcool absolu, fermente quand on le met en contact avec le ferment, et exerce sur la lumière polarisée une influence beaucoup moindre que celle du sucre de raisin.

Le sucre de canne ne cristallise plus après avoir été fondu; mais si on le fond, au contraire, avec de l'eau, en prenant la précaution de ne pas élever la température au-dessus de 154 degrés, il se prend en masse après le refroidissement, et l'on obtient une masse vitreuse, composée en grande partie de sucre de canne retenant de l'eau enfermée mécaniquement. Celle-ci dissout les particules de sucre les unes après les autres et les dépose à l'état de cristaux: car un corps amorphe est plus soluble qu'un corps cristallisé; la masse entière passe à l'état de cristaux. Il est très-facile, en brisant un bâton de sucre pareil, de reconnaître la présence de l'eau, qui se trouve surtout vers le centre et entre les cristaux. Il est possible que ce sucre soit identique avec celui qu'on obtient en maintenant pendant longtemps une dissolution de sucre de canne à 110 degrés, et qui, d'après M. Fensky, n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée. Peut-être est-il identique aussi avec celui que M. Péligot et M. Mülder ont obtenu en faisant bouillir du sucre de canne pendant bien longtemps avec des acides étendus, et qui, d'après ces observateurs, ne cristallise pas.

Tous les chimistes sont d'accord sur la transformation que le glucose et d'autres genres de sucre subissent pendant la fermentation; il est généralement admis qu'il se forme de l'acide carbonique avec le tiers du carbone du sucre, tandis que les deux autres tiers s'unissent à de l'hydrogène et de l'oxygène pour former l'alcool: ainsi, pour une mesure d'acide carbonique, il se forme une mesure

d'alcool; mais, d'après le genre de sucre qui subit la fermentation, il se fait une élimination ou une fixation d'eau. Le premier cas se présente avec le glucose; le second, avec la variété de sucre soluble dans l'alcool. Le corps qui détermine cette action, le seul au moyen duquel on a pu la produire, est un corps organisé.

On peut, sans entrer dans le détail des opinions auxquelles ce phénomène a donné lieu, discuter les faits, qui seuls ont de l'intérêt dans cette question. Le ferment est composé de globules ovales et ronds; ces globules sont assez grands pour être retenus par du papier à filtre. Si l'on met une petite quantité de ferment dans un tube scellé par du papier joseph à l'un de ses bouts, et qu'on l'introduise, après l'avoir ainsi disposé, dans une dissolution de sucre, celle-ci passe au travers des pores du papier et subit la fermentation alcoolique, mais seulement dans le tube qui contient du ferment. La fermentation ne s'établit dans la dissolution de sucre dans laquelle on a placé le tube qu'après un temps plus ou moins long, et toujours sous l'influence des globules de ferment qui finissent par passer au travers des pores du papier, qui se ramollit par son contact prolongé avec le liquide. Cette expérience prouve bien que la fermentation ne s'opère qu'à la surface des globules de ferment.

J'ai encore fait d'autres expériences qui prouvent ce que je viens de dire. M. Schwann, de son côté, en a fait aussi; mais elles ne sont pas si décisives que celles que je viens de rapporter. Je n'ai jamais constaté de fermentation sans globules de ferment, et le phénomène se passe toujours à la surface de ceux-ci.

On n'a besoin que d'un pour cent de globules de ferment pour opérer la transformation complète du sucre en alcool et acide carbonique, et quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation; ils ne la déterminent

plus quand on les détruit. En les mettant en contact avec des corps qui ont la propriété d'arrêter la fermentation, on les voit se contracter à l'instant même où ceux-ci les touchent quand on les examine au microscope.

Les globules de ferment se comportent donc, vis-à-vis du sucre ou vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent les éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, absolument comme l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée.

Les naturalistes qui se sont occupés de l'étude des êtres organisés les plus simples, déclarent que les globules de ferment doivent se ranger parmi ceux-ci : et, en effet, en considérant leur génération et leur développement, on ne saurait tirer d'autre conclusion. Ils commencent toujours par se former dans les jus fermentescibles des plantes, avant que la fermentation ne s'y établisse.

Ce n'est qu'après trois jours qu'on remarque dans ces liquides des points microscopiques isolés ou réunis en chapelet : ces points se développent, et l'on peut très-bien observer que leur accroissement se fait de dedans en dehors; enfin on remarque dans leur intérieur une masse granuleuse entourée d'une enveloppe transparente. Souvent ils sont allongés, et alors ils possèdent deux ou trois points granuleux.

En employant des globules de ferment parfaits pour provoquer la fermentation du sucre, je n'ai pas remarqué qu'ils se développassent; mais, en abandonnant le ferment pendant quelque temps, on le voit se ramifier à la manière des conferves. Les êtres organisés qui se forment dans le petit-lait présentent des ramifications verticellées. Les dépôts qui se font dans le petit-lait au bout de peu de jours, ainsi que les ferments, sont organisés, mais ils sont mélangés très-souvent avec une substance inorganisée. D'après les expériences de plusieurs naturalistes, de MM. Schultz, Schwann et autres, ces êtres ne se pro-

duisent pas quand on intercepte l'accès de l'air ou bien qu'on ne donne aux matières susceptibles de se transformer en ferment que de l'air qui a préalablement été porté à une température rouge. Ce fait serait une preuve contre la *génération équivoque*, tandis qu'en supposant que l'origine d'un être organisé dans un liquide provient d'un point qui échappe à l'observation, porterait au contraire à faire admettre cette génération.

Il serait important de savoir ce que ces êtres deviendraient si, au lieu de se développer au sein d'un liquide, leur développement avait lieu à l'air libre. En résulterait-il un mucor, comme M. Kützing le croit? Un mucor, ajouté à un liquide fermentescible, n'active nullement la fermentation, et du ferment humide, exposé à l'air pendant longtemps, ne se transforme pas en mucor.

La présence de ces êtres organisés dans le tube intestinal des herbivores offre un intérêt particulier : on peut s'assurer, d'après la méthode de M. Trommer, qu'il y a du sucre de raisin dans un animal qui a mangé des matières végétales. On en trouve dans l'estomac et dans le tube intestinal, jusqu'au rectum seulement. On rencontre les êtres organisés qui nous occupent en grande quantité dans ces parties de l'organisme; mais ils disparaissent complétement dans le rectum et dans les matières fécales. M. Remack a d'abord attiré mon attention sur cet objet, et depuis M. Purkinje, M. Böhn et mon frère, ont eu occasion de les observer souvent. Il est très-probable qu'outre la digestion, il se produit dans le tube intestinal une véritable fermentation alcoolique, qui occasionne les ventuosités.

Le sang qui entoure le tube intestinal dissout l'acide carbonique qui peut se dégager par le poumon sans recourir à d'autres voies. Ces êtres organisés, ordinairement de forme elliptique, possèdent deux points transparents; quelquefois ils renferment une masse granuleuse comme ceux des ferments.

MM. Boutron et Frémy ont prouvé tout récemment que la lactine se transforme en acide lactique sous l'influence du caséum, et que celui-ci se combine avec l'acide formé. En outre, en séparant le caséum de sa combinaison avec l'acide lactique, au moyen du carbonate de soude, il s'en produit une nouvelle quantité. La composition de l'acide lactique est telle qu'il se représente par du sucre de lait, moins une certaine quantité d'eau. J'ai répété ces expériences avec le même résultat; mais comme dans cette réaction il se forme une combinaison de caséum et d'acide lactique, il faut supposer que l'affinité de l'acide lactique pour le caséum intervient dans le phénomène. Cependant la coagulation du lait, dans la préparation du fromage, semble être due à d'autres causes, puisqu'on emploie ordinairement la présure pour la provoquer.

On suppose ordinairement que c'est la partie interne de l'estomac des veaux qui détermine la coagulation du lait. Cela n'est pas cependant : la présure que j'ai pu me procurer était préparée au moyen de la muqueuse et des membranes musculaires qu'on enlevait de l'estomac, en rejetant le péritoine; mais j'ai pu très-bien coaguler du lait en me servant d'autres parties du péritoine, par exemple avec la partie qui recouvre le cœcum. Quand on prend la précaution d'élever un peu la température du lait, la coagulation se produit en quelques heures, soit en y suspendant la membrane elle-même, soit en versant dans le lait une infusion chaude de celle-ci. La membrane et son infusion ne possèdent pas de réaction acide, et le lait reste neutre pendant sa coagulation.

Les combinaisons chimiques qui s'effectuent au moyen de substances qui n'agissent que par leur contact ont beaucoup d'analogie avec celles qu'on détermine quand, par exemple, un corps se combine avec un second, et que le composé qui en résulte se porte sur un troisième corps.

L'acide sulfureux a plus d'affinité pour l'oxygène que le

bioxyde d'azote; cependant l'acide sulfureux ne se combine pas avec l'oxygène quand on laisse le mélange de ces gaz en contact pendant bien longtemps, tandis que le bioxyde d'azote s'empare directement de l'oxygène gazeux pour former de l'acide hypoazotique. Celui-ci cède son oxygène à l'acide sulfureux en redevenant bioxyde d'azote. L'oxygène se trouve donc, dans l'acide hypoazotique, dans un état tel qu'il peut se combiner avec l'acide sulfureux. En mettant de l'oxygène et de l'acide sulfureux mélangés en présence de mousse de platine, ces deux gaz se combinent : l'action du platine est donc encore ici la même que pour l'hydrogène et l'oxygène.

Tous ces procédés, et surtout la production des éthers et de l'éther lui-même, conduisent à conclure que les décompositions et les combinaisons chimiques peuvent être empêchées par la position respective des atomes; mais que la force d'attraction que certains corps exercent sur les atomes de ceux avec lesquels on les met en présence peut en changer la position, de façon à déterminer des réactions chimiques. La manière dont les gaz se comportent avec le charbon, et principalement avec le noir de platine, prouve que cette attraction est très-forte, même à l'égard de corps de nature différente.

M. Berzélius donne à cette force le nom de *force catalytique*, avec autant de raison qu'on a dit force d'affinité, etc., et entend par cette dénomination une force qui est propre à plusieurs corps qui n'interviennent pas chimiquement dans les réactions qu'ils déterminent, et dont l'activité consiste à détruire des combinaisons chimiques. Pour rattacher le nom aux phénomènes, j'ai nommé ces substances *substances de contact* (*Contactsubstanzen*), et le procédé chimique, une décomposition ou une combinaison par contact.

Sur la constitution de l'acide hypophosphoreux;

Par M. Adolphe WURTZ.

1. L'acide hypophosphoreux a été découvert par Dulong et soumis plus tard par M. Henri Rose à un examen plus détaillé. Les résultats que ces deux chimistes ont obtenus sont loin de s'accorder. Dulong, ayant trouvé dans son acide 72,75 pour 100 de phosphore et 27,25 pour 100 d'oxygène, adopte la formule P^4O^3; M. Henri Rose, au contraire, trouve 79,69 pour 100 de phosphore et 20,31 pour 100 d'oxygène ce qui conduit exactement à la formule P^2O. Cette divergence dans les résultats que je viens de citer m'a engagé à répéter l'analyse de quelques hypophosphites. M. Henri Rose, dans les analyses qu'il a faites de ces sels, a déterminé l'oxyde et le phosphore directement, l'oxygène et l'eau par différence; mais, jusqu'à présent, nous ne possédons aucun moyen de doser l'acide phosphorique avec précision, surtout dans une liqueur qui contient en même temps de la baryte ou de la chaux. Par cette raison, j'ai cru devoir préférer une autre méthode d'analyse, qui consiste à déterminer l'oxyde et l'eau directement, l'acide par différence; toutefois, dans le sel de baryte, j'ai dosé en outre le phosphore.

Cette méthode permet d'arriver à une connaissance exacte de la quantité d'eau que contiennent les hypophosphites, ce qui est indispensable si l'on veut acquérir une idée nette sur la constitution de l'acide hypophosphoreux. Toutes mes analyses ont été faites, d'ailleurs, sur des sels bien cristallisés.

Acide hypophosphoreux

J'ai préparé cet acide d'après la méthode de M. Henri

Rose, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution d'hypophosphite de plomb et évaporant la liqueur filtrée au bain-marie. Tant qu'elle n'est pas très-concentrée, on ne doit craindre ni une absorption de l'oxygène de l'air, ni une décomposition des éléments de l'eau. Un acide étendu avait été laissé pendant huit jours dans une atmosphère d'oxygène pur, sans que l'on pût remarquer la moindre diminution dans le volume de ce gaz. Mais pendant la concentration il arrive un moment où la liqueur dégage une odeur faible d'hydrogène phosphoré. A partir de là, il faut achever l'évaporation de l'acide dans le vide. MM. Dulong et Henri Rose ont décrit quelques-unes des propriétés de l'acide hypophosphoreux; ils ont indiqué l'action qu'exercent sur lui le chlore et l'iode, et la propriété qu'il possède de réduire certaines dissolutions métalliques, etc.

J'ajouterai les faits suivants à l'histoire de cet acide.

Il réduit l'acide sulfurique concentré à une douce chaleur, de telle sorte qu'il se sépare du soufre et qu'il se dégage de l'acide sulfureux. L'acide phosphoreux réduit l'acide sulfurique en acide sulfureux.

Si l'on met en contact un peu d'oxyde puce de plomb avec de l'acide hypophosphoreux concentré, on observe un dégagement considérable de chaleur, et rien n'est plus facile que de démontrer la présence du phosphite de plomb dans le résidu. En effet, si l'on a laissé un excès d'acide, ce sel se dissout dès qu'on chauffe la liqueur préalablement étendue d'eau. Après avoir filtré, on ajoute de l'ammoniaque, et alors le phosphite de plomb se précipite sous la forme de flocons blancs. Si, au contraire, on a ajouté un excès d'oxyde puce de plomb, la liqueur devient neutre et le phosphite insoluble se retrouve dans le résidu de la manière suivante. On fait bouillir ce résidu avec du carbonate de potasse, on filtre, et, après avoir sursaturé la liqueur avec de l'acide acétique, on y verse de l'acétate de plomb. Le phosphite insoluble se préci-

pite. Ce sel obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés se distingue de l'hypophosphite de plomb par son insolubilité, du phosphate par la propriété qu'il possède de réduire l'acide sulfurique en acide sulfureux et de se transformer en une poudre noire par l'action de la chaleur en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène phosphoré non inflammable spontanément. L'acide hypophosphoreux réduit le sulfate de cuivre à l'aide d'une douce chaleur; il se dégage de l'*hydrogène pur*, et il se sépare du cuivre métallique qui s'applique quelquefois sur les parois du tube sous la forme d'un miroir brillant.

L'acide hypophosphoreux forme avec les alcalis des sels cristallisables, mais très-déliquescents. Leur dissolution concentrée, exposée au contact de l'air, absorbe peu à peu de l'oxygène ; il est facile de s'assurer, à l'aide du procédé qui vient d'être indiqué, qu'il se forme de l'acide phosphoreux. Si l'on fait bouillir de l'hypophosphite de potasse avec un excès de potasse caustique, il se dégage de l'hydrogène et il se forme un degré d'oxydation supérieur. M. Henri Rose a déjà observé ce fait ; il croyait que, dans cette circonstance, l'acide hypophosphoreux se transformait en acide phosphorique. Je me suis assuré qu'il ne se forme que de l'acide phosphoreux et je me réserve d'en fournir la preuve en parlant du sel de baryte. Car s'il est facile de se procurer ce sel à l'état de pureté, il n'en est pas ainsi pour le sel de potasse, difficile à obtenir sans mélange de phosphite; et cette circonstance, on le sent, ôterait toute force à la conclusion.

En vain j'ai essayé de préparer un hypophosphite renfermant de la potasse et de la soude, en dissolvant les deux sels dans le rapport de leurs équivalents. La liqueur, évaporée au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, n'a jamais fourni qu'une masse cristalline confuse dans laquelle il a été impossible de distinguer à la loupe même un vestige d'un cristal défini.

L'hypophosphite d'ammoniaque cristallise facilement en

grandes lames irrégulièrement hexagonales et qui se terminent en pointe ; les cristaux sont déliquescents.

Hypophosphite de chaux.

J'ai préparé ce sel d'après deux procédés différents : 1° en traitant le phosphure de calcium par l'eau ; 2° en faisant bouillir un lait de chaux avec du phosphore. Cette dernière opération présente quelques difficultés : en effet, la liqueur se boursouflant beaucoup, il est nécessaire d'employer des vases d'une grande capacité, et alors la condensation qui s'effectue à la suite du moindre refroidissement occasionne la rentrée de l'air, et par suite, des explosions dangereuses. Il faut donc se résoudre, ou bien à faire bouillir la liqueur jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de phosphore, ou bien à remplir les vases d'hydrogène avant et après l'opération. Quand le phosphore a disparu, on filtre la liqueur, et, pour séparer l'excès de chaux, on y fait passer un courant d'acide carbonique, en ayant soin de la maintenir bouillante. Il ne reste qu'à évaporer convenablement et à abandonner la dissolution à elle-même. Au bout de quelques jours, le sel cristallise en petits cristaux brillants qui appartiennent au cinquième système de G. Rose, ou au système du prisme rectangulaire oblique de Hauy (1).

L'hypophosphite de chaux se dissout dans 6 parties d'eau froide ; il n'est guère plus soluble dans l'eau bouillante, ce qui fait que l'on ne peut jamais l'obtenir cristallisé par le refroidissement de sa dissolution bouillante, comme M. Henri Rose l'a fait déjà observer.

Les cristaux ne s'altèrent pas à l'air ; à 100 degrés ils ne perdent pas d'eau ; on peut même chauffer l'hypophosphite de chaux vers 300 degrés sans remarquer la moindre diminution dans son poids. Mais au delà de cette température il

(1) Je dois les déterminations des cristaux à l'obligeance de M. le docteur Müller, de Giessen.

se décompose ; il se dégage de l'hydrogène et de l'hydrogène phosphoré. Au commencement de l'opération, ces deux gaz se forment en proportion égale ; à la fin, l'hydrogène prédomine ; en même temps un peu d'eau se condense dans les parties froides de l'appareil, et l'on obtient pour résidu une masse rouge mélangée d'oxyde de phosphore et de phosphate de chaux.

Pour faire l'analyse de l'hypophosphite de chaux, j'ai dosé la chaux par le procédé ordinaire, en la précipitant par l'oxalate d'ammoniaque ; j'ai déterminé l'eau en brûlant le sel avec de l'oxyde de cuivre.

I. $0^{gr},387$ de sel ont donné $0^{gr},2255$ de carbonate de chaux ;
II. $0,272$ de sel ont donné $0^{gr},160$ de carbonate de chaux ;
III. $0,245$ de sel ont donné $0^{gr},1445$ de carbonate de chaux ;
IV. $0,4818$ d'hypophosphite de chaux, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, ont donné $0^{gr},1012$ d'eau.

On déduit de ces nombres pour la composition de ce sel :

	I.	II.	III.	Calculé.
Chaux.....	32,80	33,11	33,27	33,17
Eau.....	21,00	21,00	21,00	20,94
Acide hypophosphoreux....	46,20	45,89	45,73	45,89
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ce sel a donc pour formule P^2O, $CaO + 2H^2O$.

Cette formule, ainsi que toutes celles que je vais encore citer dans la première partie de ce Mémoire, n'exprime nullement la constitution des sels ; ce sont des formules purement empiriques, simple traduction des résultats analytiques.

Hypophosphite de baryte.

On peut préparer ce sel comme le précédent, en chauffant de l'eau de baryte avec du phosphore. Mais je me suis servi, de préférence, d'une autre méthode, aussi économique que commode, et qui fournit un produit abondant : elle consiste à chauffer du sulfure de barium ordinaire avec du

phosphore. Comme il n'est pas nécessaire de porter la liqueur à l'ébullition, on peut se servir d'un ballon ou d'une cornue qu'on remplit presque jusqu'au col. L'espace vide est alors trop petit pour qu'une explosion puisse devenir dangereuse. L'action chimique commence déjà à froid. En effet, si l'on abandonne la liqueur, du jour au lendemain la couleur jaune du bisulfure de barium disparaît et l'on voit de temps en temps des bulles de gaz traverser le liquide. Évidemment le phosphore enlève au bisulfure de barium la moitié de son soufre, et le sulfure de phosphore ainsi formé décompose l'eau en hydrogène sulfuré et en acide hypophosphoreux. Si l'on chauffe la liqueur, on observe un dégagement de gaz abondant; le mélange gazeux consiste en hydrogène phosphoré spontanément inflammable, en hydrogène et en hydrogène sulfuré. La formation de l'hydrogène phosphoré peut dépendre, au commencement de l'expérience, de la présence de la baryte caustique dans le sulfure de barium ordinaire. Il arrive un moment où le gaz qui se dégage ne s'enflamme plus spontanément, et alors il est facile de reconnaître l'hydrogène sulfuré en agitant le mélange gazeux avec un peu de potasse qui y détermine une absorption très-sensible. Toutefois il ne se dégage qu'une faible quantité de ce dernier gaz, dont la majeure partie se combine au monosulfure de barium. L'hydrosulfate de sulfure ainsi formé n'est plus décomposé par le phosphore et l'eau, une expérience directe me l'a constaté. De là vient que le sulfure de barium ne disparaît jamais dans la dissolution; pour s'en débarrasser, il faut ajouter de la céruse ou du sulfate de plomb dans la liqueur encore chaude, après quoi il ne reste en dissolution que de l'hypophosphite de baryte; on évapore, et le sel cristallise du jour au lendemain en belles aiguilles dont la forme est difficile à déterminer.

L'hypophosphite de baryte bien sec ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire: à 100 degrés il perd de l'eau de cristallisation; il se dissout dans 3 parties d'eau bouillante,

dans 3,5 d'eau froide ; il est insoluble dans l'alcool. Si l'on ajoute avec précaution de l'alcool dans sa dissolution aqueuse concentrée jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler, et qu'ensuite on l'abandonne à elle-même, le sel cristallise en longues et fines aiguilles.

Si l'on jette un morceau de potasse caustique dans une dissolution très-concentrée d'hypophosphite de baryte, il se forme un précipité blanc, floconneux, dès que la potasse est dissoute : c'est de l'hydrate de baryte. Mais si l'on chauffe la liqueur, il se dégage de l'hydrogène en abondance, et le précipité a changé de nature ; il est plus lourd, il est grenu : c'est maintenant du phosphite de baryte. En effet, bien lavé et séché, il réduit l'acide sulfurique en acide sulfureux. A l'aide du carbonate de potasse, on peut le transformer en hypophosphite de potasse, et enfin obtenir un sel de plomb dont les caractères bien tranchés ont déjà été indiqués (page 37). Un excès d'alcali transforme donc l'acide hypophosphoreux en acide phosphoreux en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène.

L'analyse de l'hypophosphite de baryte a donné les résultats suivants :

I. 2^{gr},5285 ont perdu à 100 degrés 0^{gr},159 d'eau ;
II. 1 ,5338 de sel cristallisé, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, ont donné 0^{gr},293 d'eau ;
III. 1 ,336 de sel desséché à 100 degrés, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, ont donné 0^{gr},1902 d'eau ;
IV. 1 ,4455 de sel cristallisé ont donné 1^{gr},174 de sulfate de baryte ;
V. 1 ,4005 ont donné 1^{gr},1432 de sulfate de baryte ; dans la liqueur filtrée on a fait passer un courant de chlore, et
VI. On a ajouté du chlorure de barium à la liqueur rendue acide ; le sulfate de baryte ayant été séparé par le filtre, on a versé de l'ammoniaque en excès, pour précipiter le phosphate de baryte ; ce sel pesait 2^{gr},103.

De ces analyses on déduit les résultats suivants :

A. 1^{gr},4005 d'hypophosphite de baryte ont donné 1^{gr},1432 de sulfate de baryte (V), ou bien 1^{gr},093 de phosphate de baryte, en supposant que l'acide

sulfurique ait été remplacé par une quantité équivalente d'acide phosphorique. Ces mêmes $1^{gr},4005$ d'hypophosphite de baryte ont donné $2^{gr},103$ de phosphate de baryte (VI), après que tout le phosphore eut été transformé en acide phosphorique. On voit donc que dans ce cas il faut une quantité double de baryte pour saturer l'acide, la quantité de phosphore restant la même. En effet, les deux quantités de phosphate de baryte, $2^{gr},103$ et $1^{gr},093$, sont à peu de chose près dans le rapport de 2 à 1. Nous concluons de ce qui précède que, pour la même quantité de baryte, l'hypophosphite contient deux fois autant de phosphore que le phosphate ordinaire

$$(P^2O^4, 2BaO).$$

B. A 100 degrés le sel cristallisé en aiguilles a perdu 6,28 pour 100 d'eau (I), ce qui correspond exactement à 1 équivalent.

C. Le sel cristallisé à 100 degrés contient encore $18^{gr},22$ pour 100 de son poids ou 2 équivalents d'eau.

D. On a pour la composition du sel cristallisé en aiguilles :

	Trouvé.		
	I.	II.	Calculé.
Baryte.....	53,30	53,57	53,55
Eau.....	19,10	19,10	18,88
Acide hypophosphoreux..	27,60	27,33	27,57
	100,00	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule

$$P^2O + BaO + 3H^2O = (P^2O + BaO + 2H^2O) + H^2O.$$

Un des trois équivalents d'eau est de l'eau de cristallisation.

Pour le sel séché à 100 degrés, nous avons la formule

$$P^2O + BaO + 2H^2O.$$

J'ai ajouté de l'acide hypophosphoreux à une dissolution d'hypophosphite de baryte, dans l'espoir d'obtenir un sel de baryte acide. La liqueur évaporée m'a fourni, en effet, des cristaux brillants, ayant la forme de tables carrées du quatrième système de G. Rose (système du prisme à base rhombe de Haüy); les faces *c* prédominent, les tables présentent latéralement des biseaux formés par les faces *d* et *f*. Bien lavés, ces cristaux se dissolvent dans l'eau sans la rendre acide; à 100 degrés ils ne perdent pas d'eau. $0^{gr},935$ ont

donné $0^{gr},811$ de sulfate de baryte. Ce sel contient donc 56,92 pour 100 de baryte, et sa composition se traduit par la formule

$$P^1O + BaO + 2H^1O.$$

Hypophosphite de plomb.

Pour préparer ce sel, j'ai fait digérer à chaud du carbonate de plomb récemment précipité avec de l'acide hypophosphoreux étendu, que l'on se procure facilement en précipitant l'hypophosphite de baryte par de l'acide sulfurique.

Peu soluble dans l'eau froide, ce sel se dissout facilement dans l'eau chaude : il est insoluble dans l'alcool.

Il cristallise en petits prismes, qui souvent s'associent sous forme de grandes feuilles. Ces prismes, quadrangulaires avec une base qui n'est pas tout à fait rectangle, sont probablement formés des faces *a* et *b* du sixième système (d'après les notations de Haüy, système du prisme à base parallélogramme), et portent en haut, pour biseaux, les faces *f* et *f'* dont l'arête n'est pas exactement perpendiculaire aux arêtes du prisme.

Si les cristaux se forment dans une dissolution qui ne soit pas trop concentrée, ils nagent dans la liqueur sous forme de paillettes très-minces qui brillent des plus vives couleurs de l'iris, comme on le remarque avec le chlorate de potasse dans des circonstances analogues.

A 100 degrés, l'hypophosphite de plomb ne perd pas d'eau.

I. $1^{gr},4665$ de ce sel, brûlés avec de l'oxyde de cuivre, ont donné $0^{gr},1595$ d'eau ;

II. $0^{gr},6767$, précipités par l'oxalate d'ammoniaque, ont laissé, après la calcination de l'oxalate de plomb, un résidu de $0^{gr},447$ d'oxyde de plomb.

On en déduit pour la composition de ce sel :

	Trouvé.	Calculé.
Oxyde de plomb.....	66,05	66,12
Eau.....	10,80	10,65
Acide hypophosphoreux.....	23,15	23,23
	100,00	100,00

Ces nombres correspondent à la formule :

$$P^2O + PbO + 2H^2O.$$

J'ai essayé, sans succès, de préparer un sel de plomb basique. Si l'on fait digérer de l'acide hypophosphoreux avec un excès d'oxyde de plomb hydraté, on obtient une dissolution alcaline ; mais cette réaction alcaline peut provenir d'une légère solubilité du précipité plombique. Si l'on ajoute du sous-acétate de plomb à la dissolution d'un hypophosphite pur, on n'obtient pas de précipité, mais, peu à peu, l'acide hypophosphoreux se décompose dans la liqueur alcaline, et cette décomposition commence déjà à la température ordinaire de l'été.

J'avais introduit le mélange dont je viens de parler dans un tube gradué et rempli d'oxygène, sur la cuve à mercure, pour voir si ce gaz serait absorbé; mais, bien loin d'observer une diminution dans son volume, j'ai vu la colonne de mercure déprimée de jour en jour par de petites bulles d'un gaz qui traversait le liquide devenu trouble. Cette décomposition s'effectue avec bien plus d'énergie si l'on chauffe ; il est alors facile de s'assurer qu'il se dégage de l'hydrogène et qu'il se précipite du phosphite de plomb. C'est là la poudre blanche dont parle M. H. Rose dans son Mémoire, et qu'il dit ne pas avoir examinée. Elle possède les propriétés caractéristiques du phosphate de plomb (page 37) ; $0^{gr},6125$ de ce sel ont donné $0^{gr},7215$ de sulfate de plomb. Il contient donc 86,4 pour 100 d'oxyde, ce qui conduirait exactement à la formule $P^2O^3 + 3PbO$. Le sel que M. Henri Rose a obtenu en évaporant dans le vide une dissolution alcaline

d'hypophosphite de plomb, ne peut être autre chose qu'un mélange d'hypophosphite de plomb avec du phosphite. Il contenait 80,41 pour 100 d'oxyde de plomb; par conséquent plus d'oxyde que le premier de ces sels, et moins que le second.

II. Nous savons, d'après l'analyse des hypophosphites, que ces sels, privés de l'eau de cristallisation qu'ils peuvent contenir (hypophosphite de baryte), renferment encore les éléments d'une certaine quantité d'eau. Or, il est impossible d'en séparer tout l'hydrogène à l'état d'eau en les exposant à une température même assez élevée. A 300 degrés l'hypophosphite de chaux n'a rien perdu de son poids. Si l'on continue à chauffer, le sel abandonne un peu d'eau, mais la plus grande partie de l'hydrogène se dégage, libre de toute combinaison, ou à l'état d'hydrogène phosphoré. Les éléments de l'eau que contiennent les hypophosphites sont donc nécessaires à leur constitution. Cet hydrogène, cet oxygène sont-ils combinés à l'état d'eau, ou bien sont-ils groupés d'une manière différente? Telle est la question que nous allons maintenant discuter.

Admettons, pour un instant, la première hypothèse, à savoir, que les hypophosphites contiennent de l'eau toute formée. Dans ce cas, la formule générale de ces sels serait

$$P^2O + RO + 2H^2O.$$

Quel est le rôle que l'on doit attribuer à ces deux équivalents d'eau? Il est inutile de discuter l'opinion qui consisterait à admettre que c'est de l'eau jouant le rôle d'un sel, et pouvant être remplacée par une combinaison saline : pour cela il faudrait qu'il n'y en eût qu'un seul équivalent.

De l'envisager comme de l'eau jouant le rôle de base : de cette manière la constitution de l'acide hypophosphoreux serait analogue à celle de l'acide phosphorique; ce serait un acide tribasique.

Cette hypothèse ne se soutient pas devant les faits. En

effet, si réellement ces deux équivalents d'eau jouaient le rôle d'une base, les sels que j'ai analysés correspondraient aux phosphates acides ayant pour formule

$$P^2O^5 \left\{ \begin{matrix} RO \\ H^2O \\ H^2O ; \end{matrix} \right.$$

ils devraient réagir comme des acides : or ces sels sont parfaitement neutres, à l'exception toutefois du sel de plomb, qui manifeste une légère réaction acide, comme tous les sels de plomb solubles renfermant un équivalent d'un acide minéral pour un équivalent d'oxyde. D'un autre côté, cette théorie supposerait l'existence de sels dans lesquels ces deux équivalents d'eau, ou au moins l'un d'eux, seraient remplacés par une base fixe : or il est impossible de produire ces sels.

L'eau que nous avons supposée toute formée dans les hypophosphites n'a donc pas le caractère d'une base. Nous avons épuisé maintenant les hypothèses que l'on peut faire sur le rôle de cette eau : aucune d'elles n'est admissible. Nous sommes donc en droit d'admettre que les éléments hydrogène ne sont pas combinés à l'état d'eau dans les hypophosphites, mais qu'ils sont groupés dans un autre ordre.

M. Henri Rose a indiqué que l'on peut envisager l'acide hypophosphoreux comme une combinaison d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré. Cette opinion trouve un appui dans le mode de décomposition que la chaleur fait subir à cet acide et à ses sels. L'hydrogène phosphoré a une composition analogue à celle de l'ammoniaque ; il se rapproche de cet alcali par la propriété qu'il possède de se combiner à l'acide iodhydrique et à certains chlorures : on pourrait donc, sans trop blesser les analogies, lui supposer le caractère d'une base. La formule générale des hypophosphites deviendrait alors :

$$P^2O^5 \left\{ \begin{matrix} H^4P^2 + H^2O \\ RO \\ RO \end{matrix} \right. = P^2O^5 + 2RO + 4H^2O.$$

D'après cette manière d'envisager la constitution de ces sels, l'analogie de l'hydrogène phosphoré avec l'ammoniaque se maintient parfaitement, en ce sens qu'il entre 1 atome d'eau dans les combinaisons que l'un et l'autre forment avec les acides. Toutefois il y a cette différence capitale, que l'hydrogène phosphoré ne peut pas, comme l'ammoniaque, être remplacé par une autre base. Sous ce rapport, les hypophosphites viendraient se ranger à côté des phosphovinates.

Quelque séduisante que cette théorie puisse paraître au premier abord, elle tombe devant les faits.

1°. Si les hypophosphites n'étaient autre chose que des phosphates ordinaires dans lesquels un atome de base est remplacé par de l'hydrogène phosphoré, il faudrait pouvoir remplacer par de l'eau ou par un autre oxyde métallique l'un des deux autres atomes de base; en un mot, il devrait exister deux séries de sels, savoir, des sels doubles, ayant pour formule

$$P^2O^4 \left\{ \begin{matrix} P^2H^4 + H^2O \\ RO \\ MO \end{matrix} \right.$$

et des sels acides dont la formule serait

$$P^2O^4 \left\{ \begin{matrix} P^2H^4 + H^2O \\ RO \\ H^2O. \end{matrix} \right.$$

Or il n'existe ni le sel de baryte acide, ni un sel renfermant de la potasse et de la soude, genre de combinaisons qui caractérisent les acides à plusieurs bases.

2°. Que si l'acide hypophosphoreux contient de l'hydrogène phosphoré tout formé, il doit fournir, avec les sels de cuivre, la réaction caractéristique de ce gaz; il doit se former un phosphure. Or ces sels sont tout simplement réduits en métal, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène pur. Il est absolument impossible de donner de ce fait

une explication satisfaisante, si l'on adopte l'hypothèse que nous combattons.

3°. La même difficulté se présente lorsqu'il s'agit de ce fait, déjà observé par M. H. Rose : qu'il se dégage de l'hydrogène quand on fait bouillir un hypophosphite avec un excès de potasse.

Nous concluons de ce qui précède que l'hypothèse qui consiste à admettre de l'hydrogène phosphoré tout formé dans les hypophosphites présente des inconvénients tels qu'il nous paraît impossible de l'adopter. J'avais entrepris ce travail dans l'espoir de pouvoir confirmer cette théorie. L'expérience étant venue déposer contre elle, j'ai été conduit à en admettre une autre qui me paraît plus en harmonie avec les faits. On peut envisager l'acide hypophosphoreux comme un oxyde d'un radical composé, comme l'indique cette formule :

$$(P^2H^4)O^2 = P^2O + H^4O^2.$$

Enlevons les deux équivalents d'hydrogène, il reste de l'acide phosphoreux; remplaçons-les par deux équivalents d'oxygène, nous avons de l'acide phosphorique.

Mais hâtons-nous de soumettre cette idée théorique à l'épreuve des faits.

D'abord l'acide hypophosphoreux, considéré de cette manière, est un acide monobasique, ce qui explique la neutralité de ses sels, l'impossibilité d'obtenir un sel de baryte acide et un sel double renfermant de la potasse et de la soude.

Les formules rationnelles des sels que j'ai décrits dans la première partie de ce Mémoire sont les suivantes:

Sel de baryte avec eau de cristallisation (cristallisé en aiguilles),

$$P^2H^4O^2 + BaO + H^2O;$$

Sel de baryte anhydre (cristallisé en tables),

$$P^2H^4O^2 + BaO.$$

Les formules du sel de chaux et du sel de plomb sont analogues à la dernière, ces deux sels étant anhydres.

Nous déduirons aisément de la formule $P^2H^4O^2$ tous les produits de la décomposition des hypophosphites par la chaleur :

$P^2\ O^5$ acide phosphorique,
$P^2\ O$ oxyde de phosphore,
H^4O^2 eau,
$P\ H^3$ hydrogène phosphoré,
H^2 hydrogène.

$$P^2H^{14}O^2 = 3P^2H^4O^2$$

Cette formule nous explique la transformation des hypophosphites en phosphites sous l'influence de l'oxygène :

$$P^2H^4O^2 + O^2 = P^2O^3 + H^4O^2.$$

Elle nous rend compte, d'une manière très-satisfaisante, de l'action de la potasse sur les hypophosphites; en effet, l'hydrogène se dégage, et il reste de l'acide phosphoreux qui sature plus de base que l'acide hypophosphoreux.

La réduction des sels de cuivre s'explique avec non moins de facilité; l'hydrogène du radical se dégage toujours, et l'acide phosphoreux, à l'état naissant, réduit l'oxyde :

$$\begin{array}{l|l} P^2H^4O^2 & P^2O^3 \\ 2CuO & 2CuH^2. \end{array}$$

L'oxyde puce de plomb cède à l'acide hypophosphoreux la moitié de son oxygène; le protoxyde s'unit à l'acide phosphoreux produit :

$$\begin{array}{l|l} 2PbO & H^2O^2 \\ P^2H^4O^2 & P^2O^3 + 2PbO. \end{array}$$

On le voit, toutes les réactions que nous présente l'acide hypophosphoreux, trouvent une explication aussi simple que satisfaisante si l'on envisage la constitution de cet acide comme nous venons de l'indiquer.

M. le professeur Liebig a établi, dans son Mémoire sur la constitution des acides organiques, que l'on pouvait en-

visager les acides en général comme des hydracides. Si nous appliquons cette théorie à l'acide hypophosphoreux et aux sels qu'il forme, il en résulte les formules suivantes :

Pour l'acide,

$$P^2 H^4 O^4 + H^2 ;$$

Pour les sels (anhydres),

$$P^2 H^4 O^4 + R.$$

Rapport fait à l'Académie des Sciences, le 26 décembre 1842, au nom d'une Commission composée de MM. Arago, Babinet, Piobert, Regnault *rapporteur, sur un Mémoire de M. le docteur* POISEUILLE, *ayant pour titre : Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres.*

Les hydrauliciens ont cherché depuis longtemps à déterminer, par la voie directe de l'expérience, les conditions du mouvement de l'eau dans des tubes ; mais comme ils avaient principalement en vue l'application au mouvement de l'eau dans les tuyaux de conduite, leurs essais ont été faits sur des tubes de grand diamètre. Quelques-uns cependant ont fait des expériences sur des tubes de quelques millimètres seulement de diamètre ; il convient de citer, sous ce rapport, les recherches de Dubuat (1), de Gerstner (2), et de Girard (3).

Ce dernier physicien a fait un grand nombre d'expériences sur l'écoulement de l'eau et de plusieurs autres li-

---

(1) *Principes d'hydraulique*, tome II, page 1.

(2) *Annales de Gilbert*, tome V, 1800.

(3) Mouvement des fluides dans les tubes capillaires. *Mémoires de l'Institut*, 1813, 1814, 1815 et 1816.

quides à travers des tubes de cuivre et de verre de diverses longueurs, maintenus dans une position horizontale, sous des charges variables de liquide, et il a comparé les résultats de ses expériences avec les nombres que l'on déduit d'une formule obtenue par le calcul.

Les diamètres des tubes employés par Girard ont varié depuis $1^{mm},8$ jusqu'à $4^{mm},2$.

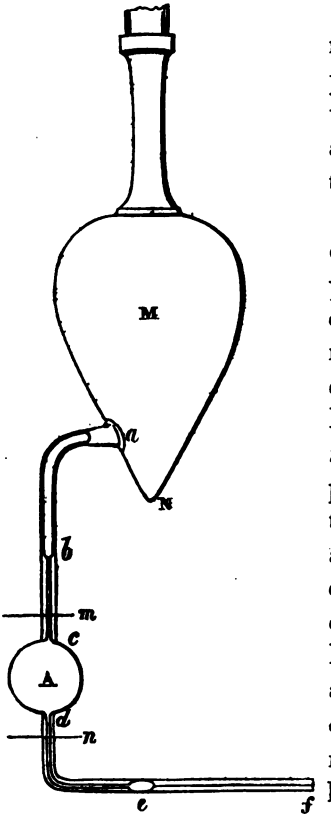
M. le docteur Poiseuille a entrepris ses recherches sous un point de vue physiologique; il a cherché à déterminer expérimentalement les lois qui règlent le mouvement de l'eau distillée dans des tubes de verre dont les diamètres se rapprochent de ceux que nous présentent les vaisseaux capillaires à travers lesquels coulent les liquides de l'économie animale. Il a opéré sur des tubes de verre dont les diamètres ont varié de $0^{mm},65$ jusqu'à $0^{mm},015$ et sous des pressions beaucoup plus considérables que ne l'avaient fait ses devanciers.

Lorsque l'eau s'écoule dans l'air par un tube de diamètre très-petit, elle ne coule pas à plein jet, même sous une pression considérable : l'affinité du liquide pour la matière du tube le fait adhérer contre la partie pleine de la section, il s'y accumule, forme une goutte qui grossit et finit par tomber. Il résulte de là une réaction en arrière, une pression à l'orifice, en sens contraire de l'écoulement qui est ainsi continuellement variable et n'arrive pas à l'état uniforme. C'est ce que M. Poiseuille a reconnu d'abord par des expériences directes, et il fait voir que, dans ce cas, les vitesses d'écoulement ne sont pas les mêmes dans deux expériences consécutives faites dans des circonstances identiques en apparence. L'uniformité ne se rétablit pas complétement quand on approche l'orifice du tube de la paroi d'une éprouvette, de manière à ce que le liquide qui s'écoule mouille continuellement cette paroi.

Un moyen d'obvier à cet inconvénient est de faire couler l'eau au milieu de l'eau elle-même; en d'autres termes, il

faut que l'écoulement ait lieu à travers un tube capillaire qui établit la communication entre deux réservoirs à la surface desquels s'exercent des pressions différentes.

Nous allons chercher à faire comprendre, en peu de mots, l'appareil employé par M. Poiseuille, et la manière de disposer les expériences.



Un vase de verre M, sous forme de fuseau, communique, par sa partie supérieure, avec un tuyau en cuivre qui se rend à un renflement d'où naissent trois branches.

La première de ces branches est en communication avec une pompe foulante; la seconde communique avec un manomètre à air libre. Ce manomètre est un *manomètre à eau* pour les faibles pressions, et un *manomètre à mercure* pour les pressions plus considérables. La troisième branche communique avec un réservoir d'air en cuivre de forte épaisseur, et ayant une capacité de 60 litres environ; l'air refoulé dans ce réservoir, au moyen de la pompe foulante, exerce une pression sensiblement constante à la surface du liquide qui s'écoule.

Le tube capillaire *ef*, à travers lequel se fait l'écoulement, est placé dans une direction horizontale : il est en communication avec le fuseau et, par suite, avec le réservoir à air comprimé, par l'intermédiaire d'un tube recourbé *abcde*; ce dernier tube est soudé sur la paroi latérale du fuseau.

Cette disposition est indispensable : toutes les petites poussières qui nagent dans l'air et dont il est impossible de se garantir entièrement, tendent à se rendre dans la pointe N du fuseau, de sorte que si le tube *abcde* était soudé en N, les poussières passeraient dans le tube capillaire et apporteraient nécessairement une perturbation dans l'écoulement, surtout quand celui-ci a lieu à travers un tube très-étroit.

Le fuseau porte donc sur le côté en *a* une ouverture à laquelle on a soudé un tube *ab* recourbé à angle droit. Ce tube est lui-même soudé en *c* à une ampoule A placée entre deux tubes diamétralement opposés *bc* et *de*, de $\frac{3}{4}$ de millimètre de diamètre intérieur. Le tube *de* est recourbé à angle droit et se termine par un renflement sphéroïde, auquel est soudé le tube capillaire *ef* à travers lequel on veut étudier l'écoulement. La soudure est faite de telle sorte que la cavité capillaire du tube, se dilatant brusquement, est en rapport avec celle du renflement *e*. Cette disposition est indispensable pour pouvoir tenir compte de la longueur du tube capillaire ; celle-ci serait difficile à déterminer, si le tube *ef*, d'un diamètre beaucoup plus petit que le tube *de*, se terminait en cône vers le point de sa soudure avec ce dernier.

Deux traits de lime en *m* et *n* sur le tube vertical *abcd* servent de repères. Ils sont placés à une distance de 2 millimètres environ de l'ampoule. La capacité de l'ampoule et des petites portions du tube vertical a été déterminée préalablement avec le plus grand soin.

Une lunette horizontale, munie d'un réticule, se meut le long d'une coulisse verticale, et sert à viser de loin vers les points de repère *m* et *n*.

Le tube *ef*, ainsi que l'ampoule, se trouvent plongés dans un vase en verre plein d'eau ; le niveau du liquide s'élève jusqu'à 1 millimètre au-dessous du trait *m*. Un thermomètre plonge dans ce liquide et donne sa température : pour rendre celle-ci plus constante, on a placé le vase en verre au milieu d'un baquet plein d'eau à la même température.

Cela posé, pour faire l'expérience, on commence par remplir d'eau distillée, filtrée plusieurs fois, la petite ampoule et le tube qui la surmonte. A cet effet, on adapte le fuseau à une pompe aspirante, on plonge le tube capillaire dans un flacon renfermant l'eau distillée. En faisant jouer la pompe, l'eau est aspirée dans l'ampoule; lorsque celle-ci est remplie jusque vers a, on dévisse le fuseau et on le met en place dans l'appareil pour faire l'expérience de l'écoulement. Au moyen d'une pompe foulante, on a préalablement comprimé de l'air dans le réservoir jusqu'à la pression sous laquelle on veut opérer. En ouvrant un robinet, la pression de l'air du réservoir s'exerce sur le liquide, et l'écoulement commence.

La lunette horizontale est dirigée sur le premier trait de repère m : au moment où le niveau du liquide passe à ce repère, on fait partir un compteur à secondes, et l'on dirige la lunette sur le second trait de repère. L'observateur note maintenant la température de l'eau et la pression indiquée par le manomètre.

Lorsque l'ampoule est sur le point de se vider, l'observateur se met à la lunette, et, au moment où le niveau du liquide passe au second repère, il arrête le compteur. Il note le nombre de secondes écoulées, et il prend de nouveau la mesure de la pression. Celle-ci a varié quelquefois d'une très-petite quantité pendant la durée de l'expérience; on adopte pour le calcul la moyenne entre les deux observations.

Les tubes capillaires étaient choisis aussi cylindriques que possible parmi un très-grand nombre de tubes à thermomètre en cristal. Leur diamètre était mesuré à la chambre claire, au microscope, sur une section du tube convenablement préparée. On mesurait ce diamètre en un grand nombre de points, et l'on s'assurait ainsi si la section du vide intérieur du tube était circulaire ou elliptique. On ne conservait que les tubes dont la section était à très-peu près circulaire, et

l'on prenait pour diamètre du tube la moyenne géométrique entre les deux valeurs trouvées sur deux directions rectangulaires.

M. Poiseuille a exposé les résultats de ces expériences dans quatre chapitres distincts.

Dans le premier, il s'occupe à déterminer l'influence de la pression sur la quantité de liquide qui traverse dans le même temps des tubes de très-petit diamètre. A cet effet, il détermine le temps que met à se vider la même ampoule munie du même tube capillaire, lorsque le liquide intérieur est soumis à des pressions différentes. Ces pressions étaient déterminées au moyen d'un manomètre à eau lorsqu'elles étaient inférieures à celle qui aurait été produite par une colonne de mercure de 150 millimètres. Les pressions plus considérables s'étendant jusqu'à une atmosphère, étaient mesurées sur un manomètre à mercure. Enfin quelques expériences ont pu être faites sous des pressions beaucoup plus considérables qui se sont élevées jusqu'à 8 atmosphères, au moyen d'un manomètre à mercure, à air libre, appartenant à M. Collardeau.

M. Poiseuille a reconnu ainsi que, pour le même tube, les quantités d'eau écoulées dans le même temps étaient proportionnelles aux pressions.

Il s'agissait de savoir si cette loi était générale et se présentait sur les tubes étroits, quels que fussent leurs diamètres et leurs longueurs.

Pour déterminer l'influence de la longueur, M. Poiseuille détachait successivement des portions du tube qui avait servi à la première série d'expériences, et il entreprenait une nouvelle série d'expériences sur le tube raccourci. Il a reconnu qu'il existait pour chaque tube une limite de longueur au-dessous de laquelle la loi des pressions n'avait plus lieu : la valeur de cette limite est variable suivant le diamètre du tube.

Les résultats des expériences de M. Poiseuille s'accor-

dent d'une manière parfaite avec les nombres calculés d'après la loi : on peut en juger par les tableaux suivants, qui sont extraits de son Mémoire.

Longueur du tube... $75^{mm},8$; Diamètre moyen... $0^{mm},142$.

Pressions en mercure.	Temps employés.	Temps calculés.
mm		
51,068	20085″	19835″,0
97,764	10361	Admis.
147,832	6851	6851,9
193,632	5233	5231,2
387,675	2612,5	2612,8
738,715	1372,5	1371,2
774,676	1308	1307,6

Longueur du tube... $75^{mm},05$; Diamètre moyen... $0^{mm},113$

mm		
55,286	21430″	21399″,2
97,922	12079	12081 ,8
148,275	7981,5	7978 ,9
193,947	6100	Admis.
387,695	3052	3051 ,6
739,467	1600	1599 ,9
774,891	1526,5	1526 ,7

Longueur du tube... $50^{mm},225$; Diamètre moyen... $0^{mm},043$

mm		
54,785	35460″	
55,796	34798	34817″,5
99,508	19517	19522 ,8
149,219	13021	13018 ,9
192,907	10071	10070 ,5
386,555	5025	5025 ,6
774,617	2506	2507 ,9

Longueur du tube... $2^{mm},10$; Diamètre... $0^{mm},029$

mm		
24,301	5651″	5645″,3
49,994	2751	Admis.
96,123	1426	1427 ,2
148,307	925	925 ,0
193,357	707	709 ,5
386,852	354	354 ,6
773,223	178	177 ,4

Longueur du tube... 364 millim.; Diamètre... $0^{mm},1316$.

mm		
54,987	8590″	8598″,2
210,129	2250	Admis.
419,645	1125,7	1126 ,6
835,565	565	565 ,8
1576,000	286	Admis.
2338,376	197,5	202 ,1
3095,540	154	152 ,7
3856,939	123	122 ,8
4616,534	106,25	102 ,4
5376,534	88,25	87 ,9
6136,534	77,50	77 ,0

Nous avons dit que la loi des pressions n'existait plus au-dessous d'une certaine longueur du tube, qui est variable suivant son diamètre. Un tube de $0^{mm},029$ de diamètre a satisfait à la loi, lors même qu'il n'avait que $2^{mm},10$ de longueur; tandis qu'un tube de $0^{mm},65$, qui avait montré la loi des pressions pour une longueur de 384 millimètres, ne l'a plus présentée quand il a été réduit à une longueur de 200 millimètres.

Lorsque la longueur du tube se trouve au-dessous de la limite, la vitesse de l'écoulement augmente plus rapidement que la pression.

Dans le second chapitre de son Mémoire, M. Poiseuille étudie l'influence de la longueur du tube.

Cette détermination présente une difficulté particulière, qui tient à ce que les tubes n'étant jamais parfaitement cylindriques, lorsqu'on les raccourcit, on ne change pas seulement leur longueur, mais on change aussi, d'une manière sensible, leur diamètre à l'orifice de sortie. M. Poiseuille a eu soin de déterminer à la chambre claire adaptée au microscope d'Amici, les diamètres des tubes à chaque nouvelle section, et il a pu ainsi faire la petite correction due à la variation du diamètre, en admettant la loi suivant laquelle varie l'écoulement du liquide avec le diamètre du tube, loi que nous énoncerons tout à l'heure.

Les expériences montrent que *les temps employés pour*

l'écoulement d'une même quantité de liquide, à la même température, sous la même pression et à travers des tubes de même diamètre, sont proportionnels à la longueur des tubes.

Cette loi, de même que la loi des pressions, ne commence à se manifester qu'à partir d'une certaine longueur, qui paraît être la même pour les deux lois.

Le chapitre III est consacré à l'étude de l'influence du diamètre sur la quantité de liquide qui s'écoule par les tubes très-étroits.

S'il est rare de trouver des tubes parfaitement cylindriques, il ne l'est pas moins d'en rencontrer dont les sections soient parfaitement circulaires : en général celles-ci sont ovales. On a choisi les tubes dont les sections s'approchaient le plus d'être circulaires, et l'on a déterminé à la chambre claire les longueurs des diamètres maximum et minimum. La moyenne géométrique de ces deux déterminations a été prise pour le diamètre de la section supposée circulaire.

Toutes les expériences ont été faites sur des tubes ayant des longueurs assez grandes pour que les deux premières lois se trouvent satisfaites; par conséquent elles ont été exécutées sur des tubes de longueurs très-diverses. Mais, en partant de la loi des longueurs établie par les expériences du second chapitre, on calculait les produits de l'écoulement pour avoir une même longueur des tubes, celle de 25 millimètres.

La pression constante adoptée est celle de 775 millimètres de mercure, et la température de 10 degrés.

M. Poiseuille déduit de ses expériences cette loi :

Les produits de l'écoulement, toutes choses égales d'ailleurs, sont entre eux comme les quatrièmes puissances des diamètres.

On peut voir, par le tableau suivant, extrait du Mémoire de M. Poiseuille, jusqu'à quel point les résultats de l'expérience satisfont à cette loi.

Noms des tubes.	Diamètres moyens.	Produits en millimètres cubes écoulés en 500".
	mm.	mil. cub.
M	0,013949	1,4648
E	0,029380	28,8260
D	0,043738	141,5002
C	0,085492	2067,3912
B	0,113400	6398,2933
A	0,141600	15532,8451
F	0,652170	699587o,2463

Si l'on compare ces produits deux à deux, on voit qu'ils suivent très-exactement la loi énoncée. Si nous comparons en effet le produit du tube M au produit du tube E, nous avons :

$$(0{,}02938)^4 : (0{,}013949)^4 :: 28{,}826 : x = 1{,}4650 \text{ au lieu de } 1{,}4648.$$

De même le produit de	E	comparé à	D	est	28,808	au lieu de	28,826
. . . . .	D	. .	C	. .	141,63	. . . .	141,500
. . . . .	C	. .	B	. .	2066,93	. . . .	2067,391
. . . . .	B	. .	A	. .	6389,24	. . . .	6398,293
. . . . .	A	. .	F	. .	15547,10	. . . .	15532,865

On obtient des résultats aussi satisfaisants en comparant les produits dans un autre ordre.

Il est facile maintenant d'établir une formule qui donne le produit de l'écoulement dans l'unité de temps, de l'eau prise à la même température, à travers des tubes capillaires de diamètres et de longueurs différentes, et sous des pressions diverses, la longueur du tube se trouvant toutefois au delà de la limite au-dessous de laquelle les lois précédentes cessent d'avoir lieu. Soient Q le produit de l'écoulement, H la pression en millimètres de mercure à o degré, D le diamètre du tube et L sa longueur, on a évidemment, d'après ce qui précède,

$$Q = k \frac{HD^4}{L},$$

k étant un coefficient constant, dépendant de la température.

La valeur de ce coefficient pour la température de 10 degrés peut être déterminée au moyen des données du tableau précédent.

La formule $k = \frac{QL}{HD^4}$ donne alors :

Pour le tube M.....	k =	2495,5
E.....		2496,0
D.....		2494,4
C.....		2496,8
B.....		2496,2
A.....		2492,7
F.....		2495,0
Moyenne.....	=	2495,22

Ainsi l'on a pour la température de 10 degrés et pour une seconde de temps :

$$Q = 2495,22\frac{HD^4}{L}.$$

H est ici la pression exprimée en colonne de mercure; si l'on veut exprimer la pression en colonne d'eau H', on a

$$H' = 13,577.H, \quad \text{d'où} \quad H = \frac{H'}{13,577},$$

$$Q = 2495,22\,\frac{\frac{H'}{13,577}.D^4}{L} = 183,783\frac{H'D^4}{L}.$$

Si V désigne la vitesse moyenne de l'eau dans le tube, on a

$$Q = \frac{\pi D^2}{4}.V, \quad \text{ou} \quad \frac{\pi D^2}{4} \quad V = k\frac{HD^4}{L},$$

d'où

$$V = \frac{4k}{\pi}.\frac{HD^2}{L}.$$

Les résultats des expériences de Dubuat, de Gerstner et de Girard ne s'accordent pas avec cette formule; mais il

faut remarquer que leurs expériences ont été faites sur des tubes de diamètre beaucoup plus grands que ceux sur lesquels a opéré M. Poiseuille, et que leurs longueurs sont évidemment au-dessous de la limite à partir de laquelle les lois observées par M. Poiseuille se manifestent.

La valeur de k change rapidement avec la température; M. Poiseuille a cherché à l'exprimer par une formule empirique dont les coefficients ont été déterminés par une série d'expériences faites à des températures successivement croissantes de 5 en 5 degrés, depuis la température de la glace fondante jusqu'à 45 degrés. Il suffisait pour cela de maintenir à des températures différentes l'eau du vase dans lequel se fait l'écoulement, et dans lequel se trouve en même temps plongée l'ampoule.

Pour s'assurer si la même formule pouvait convenir à des tubes capillaires très-différents, M. Poiseuille a fait ses expériences sur quatre tubes de diamètres de plus en plus petits, savoir :

Tube A de....	$0^{mm},142$	de diamètre
C.....	$0^{mm},085$	
D.....	$0^{mm},046$	
E.....	$0^{mm},029$	

L'écoulement a eu lieu constamment sous une pression de 776 millimètres de mercure. Les diamètres des tubes ont été corrigés de la dilatation qu'ils éprouvaient par la chaleur.

M. Poiseuille a reconnu que les mêmes coefficients convenaient pour ces quatre tubes, et par conséquent qu'on peut admettre la même formule de correction entre les limites de diamètre sur lesquelles il a opéré.

M. Girard avait trouvé dans ses expériences que la formule empirique dépendant de la température variait avec le diamètre du tube; mais nous avons déjà dit que ses expériences ont été faites constamment sur des longueurs de tubes plus petites que celles auxquelles s'appliquent les lois reconnues par M. Poiseuille.

En portant sur la ligne des abscisses des longueurs proportionnelles aux quantités d'eau qui entrent dans le mélange et sur les ordonnées correspondantes des longueurs proportionnelles aux temps de l'écoulement, on obtient une courbe qui représente immédiatement à l'œil la loi du phénomène.

On voit que l'alcool à peu près absolu présente la même vitesse d'écoulement que le mélange de 1276,5 d'eau avec 73,51 d'alcool. La courbe présente un maximum correspondant au mélange de 7351 d'alcool avec 176,49 d'eau.

Comme la densité du mélange d'alcool et d'eau augmente avec la quantité d'eau ajoutée, on voit immédiatement que le changement de densité n'exerce pas une influence de premier ordre sur la vitesse de l'écoulement. On peut dire la même chose de la capillarité, qui, d'après les expériences de M. Poiseuille, va en augmentant d'une manière continue avec la quantité d'eau entrant dans le mélange.

Le minimum de vitesse d'écoulement se rencontre dans le mélange pour lequel M. Rudberg avait déjà reconnu le maximum de contraction.

La formule donnée par M. Poiseuille pour l'écoulement de l'eau dans les tubes de petit diamètre est établie sur une série d'expériences directes; la seule manière d'en apprécier la valeur était évidemment de faire de nouvelles expériences avec des tubes différents de ceux employés par l'auteur, et d'en comparer les résultats avec les nombres déduits de la formule. C'est dans cette vue que vos Commissaires ont fait eux-mêmes, en présence de M. Poiseuille et au moyen de son appareil, les expériences dont nous allons donner les résultats. Ces expériences ont paru devoir être plus multipliées et plus étendues, à cause de l'accord surprenant qui se rencontre dans les nombres obtenus expérimentalement et ceux déduits des lois trouvées par M. Poiseuille.

Expériences pour vérifier la loi des pressions.

Trois séries d'expériences ont été faites : dans les deux premières (tableau n° I), on s'est servi du manomètre à eau ; pour la troisième série on a employé, dans les trois premières expériences, un manomètre à mercure ordinaire, et pour les cinq suivantes, on a fait usage d'un manomètre à mercure à air libre de M. Collardeau, qui a été préalablement vérifié avec soin.

TABLEAU I.

Tube γ', longueur 69^{mm} environ, diamètre de $0^{mm},20$ à $0^{mm},19$?

ÉPOQUES des expériences.	PRESSIONS en eau distillée.	TEMPÉRATURE de l'écoulement.	TEMPS de l'écoulement.	TEMPS CALCULÉS, en supposant l'écoulement à la même température, et partant de la 1re expérience.
12 septembre.	1280,2	17°,6 faible.	958″	
Id.	1273,65	17 ,6 fort.	960 45‴	962″,9
13 septembre.	1232,25	17 ,5	997 30	995 ,27
Id.	1758,00	17 ,5	701 30	697 ,63

TABLEAU II.

Tube V, longueur $108^{mm},24$, diamètre $\begin{cases} D = 0,277, \\ d = 0,234, \end{cases}$ $\begin{cases} D = 0,272, \\ d = 0,232. \end{cases}$ (mm)

La température à laquelle s'est fait l'écoulement est de 14°,75.

ÉPOQUES des expériences.	PRESSIONS en eau distillée.	TEMPS DE L'ÉCOULEMENT donnés par les expériences.	TEMPS CALCULÉS en partant de la 1re expérience.
	mm		
27 septembre. 4°..	522,10	1784″ 15‴	1785,9
Id. 3°..	1040,80	895 0	896,2
26 septembre. 2°..	1472,45	633 0	633,4
Id. 1°..	2002,75	465 45	"

TABLEAU III.

Tube U, longueur $107^{mm},9$, diamètre $\begin{cases} D = 0,1400 \text{ mm}, \\ d = 0,1384. \end{cases} \begin{cases} D = 0,133 \text{ mm}, \\ d = 0,132. \end{cases}$

La température à laquelle se fait l'écoulement est $14°,75$.

ÉPOQUES des expériences.		PRESSIONS en mercure.	TEMPS DE L'ÉCOULEMENT donnés par les expériences.	TEMPS CALCULÉS en admettant la loi des pressions et partant de la 1re expérience.
		mm		
3 octobre.	3°..	146,22	5664″	
Id.	2°..	573,63	1445 45‴	1443″,8
Id.	1°..	773,85	1069	1070 ,2
2 novembre.	5°.	740,80	1121	1118
Id.	4°..	1515,18	546 15	546 ,59
Id.	3°..	2273,08	365 30	364 ,34
Id.	2°..	3049,45	273 30	271 ,58
Id.	1°..	3513,54	237	235 ,71

Les deux dernières colonnes renferment : la première les temps observés de l'écoulement, la seconde les temps calculés d'après la loi de M. Poiseuille, savoir : que les temps de l'écoulement d'une même quantité de liquide par le même tube capillaire sont en raison inverse de la pression sous laquelle l'écoulement a lieu. L'accord parfait des nombres inscrits dans ces colonnes ne peut laisser aucun doute sur l'exactitude de la loi.

L'ampoule renfermant le liquide doit augmenter sa capacité sous une forte pression ; nous avons voulu nous assurer si cette augmentation pouvait occasionner des différences sensibles : à cet effet, l'ampoule étant pleine de liquide jusque près de l'extrémité du tube capillaire, on a fermé celle-ci à la lampe. Un globule de mercure se trouvait au milieu de l'eau dans le tube vertical qui surmontait l'ampoule ; les pressions étaient mesurées sur le manomètre à mercure de M. Collardeau.

On a eu ainsi :

Pour une augmentation de pression	Augmentation apparente de capacité en millimètres cubes.
de 1 atmosphère	0,688
2 atmosphères.....	1,376
3	2,064
4	3,096
5	3,784
6	4,644
7	5,160
8	5,848
9	6,536

La capacité totale de l'ampoule était de $6^{c.c.}$; on a négligé dans le tableau précédent la compression de l'eau.

Le changement de capacité de l'ampoule par suite de la pression est donc trop petit pour qu'on ait besoin d'y avoir égard. On n'a pas cru nécessaire de corriger les résultats dans les tableaux qui ont été inscrits plus haut.

Expériences pour vérifier la loi des longueurs.

Nous avons opéré sur un même tube qui a été successivement raccourci : les diamètres des bouts de tube enlevés ont été mesurés chaque fois à la chambre claire adaptée au microscope; leurs valeurs sont inscrites dans le tableau.

On a opéré autant que possible sous la même pression ; cependant comme cette condition était difficile à remplir d'une manière absolue, on n'y a satisfait qu'à peu près, et l'on a déterminé par le calcul, en admettant la loi des pressions précédemment vérifiée, la correction à apporter pour ramener l'expérience au cas où la pression aurait été rigoureusement la même dans toutes les expériences.

Pression $1472^{mm},45$ d'eau distillée; température $14°,75$.

NUMÉROS des expériences.	NOMS des tubes.	LONGUEURS	DIAMÈTRES aux deux extrémités.	TEMPS de l'écoulement à même pression $1472^{mm},45$.
		mm.	mm.	
2°	V	108,24	Extrémité libre.... D=0,272 ; d=0,232	633″
			Extrémité opposée. D=0,277 ; d=0,234	
5°	V′	84,52	Extrémité libre.... D=0,2728 ; d=0,2320	492,3
			Extrémité opposée. D=0,277 ; d=0,234	
6°	V″	54	Extrémité libre.... D=0,276 ; d=0,233	314,3
			Extrémité opposée. D=0,277 ; d=0,234	
7°	V‴	9	Aux 2 extrémités.. D=0,277 ; d=0,234	71,5

Le temps de 5° comparé à 2° est 494″,28 au lieu de 492″,3,
Le temps de 6° comparé à 5° est 314″,53 } au lieu de 314″,3,
Le temps de 6° comparé à 2° est 315″,80 }
Le temps de 7° comparé à 2° est 52″,63 au lieu de 71″,5.

On voit que dans les trois premières expériences, les temps employés pour l'écoulement sont proportionnels aux longueurs des tubes. Il n'en est pas de même pour la quatrième expérience; mais, dans celle-ci, le tube n'avait plus que 9 millimètres de longueur, il se trouvait au-dessous de la limite à partir de laquelle les lois trouvées par M. Poiseuille s'appliquent.

Expériences pour vérifier la loi des diamètres.

Vos Commissaires ont opéré sur des tubes à très-peu près

de même longueur, sous des pressions très-peu différentes; et par le calcul, en admettant les lois des pressions et des longueurs vérifiées précédemment, ils ont déterminé les temps d'écoulement qui auraient eu lieu si la longueur des tubes et la pression sous laquelle s'effectue l'écoulement avaient été rigoureusement les mêmes.

Les tubes capillaires étaient soudés à la même ampoule, afin de ne pas avoir à tenir compte de la variation du volume du liquide écoulé.

Nous n'avons fait que deux expériences pour vérifier la loi des diamètres, mais en choisissant des tubes de diamètres très-différents.

Diamètres.

Expérience du 3 octobre, 3°

Tube U; $P = 1984^{mm},75$; $T = 14°,7$; temps de l'écoulement 5664″; $l = 107^{mm},9$. Extrémité libre. $\begin{cases} D = 0^{mm},133 \\ d = 0^{mm},132 \end{cases}$; extr. opposée. $\begin{cases} D = 0^{mm},1400 \\ d = 0^{mm},1384 \end{cases}$

Diamètres moyens, $D_2 = \frac{\sqrt{0,133 \times 0,132} + \sqrt{0,14 \times 0,1384}}{2} = 0^{mm},135848$

Expérience du 26 septembre, 1°. même ampoule que le tube précédent U.

Tube V; $P = 2002^{mm},75$; $T = 14°,7$; temps de l'écoulement 465″,75; $l = 108^{mm},24$. Extrémité libre. $\begin{cases} D = 0^{mm},272 \\ d = 0^{mm},232 \end{cases}$; extr. opposée. $\begin{cases} D = 0^{mm},277 \\ d = 0^{mm},234 \end{cases}$

Diamètres moyens, $D'_2 = \frac{\sqrt{0,272 \times 0,232} + \sqrt{0,277 \times 0,234}}{2} = 0^{mm},252899$

On détermine, en s'appuyant sur la loi des pressions et sur celle des longueurs, le temps exigé par le tube V, correspondant à la pression $1984^{mm},75$ et à la longueur $107^{mm},9$ du tube U; ce temps est 468″,50.

Ainsi, sous la même pression, à la même température et pour une même longueur de tube, la même quantité de liquide, par le tube U de diamètre $D_2 = 0^{mm},135848$, s'écoule en 5664″; et par le tube V de diamètre $D'_2 = 0^{mm},252899$ en 468″,50.

Si, en effet, les produits, toutes choses égales d'ailleurs,

sont en raison directe des quatrièmes puissances des diamètres, pour la même quantité de liquide écoulé par les tubes U et V, les temps doivent être en raison inverse des quatrièmes puissances de leurs diamètres.

Cherchons, d'après cette hypothèse, le temps correspondant au tube V comparé à U; on aura

$$D_1^4 : D'^4_1 :: x : 5664'';$$

il vient $x = 471'',57$ lorsque l'expérience donne $468'',50$.

Expériences pour vérifier la formule empirique qui donne la variation de la vitesse de l'écoulement en fonction de la température.

Quatre expériences ont été faites dans cette vue ; nous en donnons ici les résultats :

Tube V,; $l = 73^{mm}$, $\begin{cases} D = 0,27 \\ d = 0,23 \end{cases}^{mm}$ env.; V capacité de l'ampoule à 10°.

NUMÉROS des expériences.	TEMPÉRATURES.	TEMPS qu'exige l'ampoule à se vider, sous la même pression de $1320^{mm},5$ d'eau.	POIDS DU LIQUIDE ÉCOULÉ EN 300", sous le même diamètre, en ayant égard au changement de volume de l'ampoule aux diverses températures.
2	2°,57	610",15	$V^{gr} \times 0,491704$
1	10 ,20	484 ,13	$V^{gr} \times 0,619526$
3	18 ,14	393 ,19	$V^{gr} \times 0,762010$
4	26 ,55	322 ,00	$V^{gr} \times 0,928726$

		Produits.
4°. P = $1320^m,5$	temps = 322"	2°. 0,491704
3°. P = $1320^m,5$	temps = 393",19	1°. 0,619526 7
1°. P = $1320^m,5$	temps = 484",13	3°. 0,762010
2°. P = $1320^m,5$	temps = 610",15	4°. 0,928726

T= 2°,57. $1+0,0336793\times 2°,57+0,00022099936\times(2°,57)^2 = 1,0880154$
T=10°,2. $1+0,0336793\times 10°,2+0,00022099936\times(10°,2)^2 = 1,3665282$
T=18°,14. $1+0,0336793\times 18°,14+0,00022099926\times(18°,14)^2 = 1,6836624$
T=26°,55. $1+0,0336793\times 26°,55+0,00022099936\times(26°,55)^2 = 2,0499593$

Les rapports entre les quantités du liquide écoulées en 300″, sous la même pression, sont :

	D'après l'expérience.	Calculé par la formule de M. Poiseuille.
Entre 4° et 3°	$\frac{0,928726}{0,726010} = 1,2187$	1,2176,
Entre 4° et 2°	$\frac{0,928726}{0,491704} = 1,88879$	1,8841,
Entre 3° et 1°	$\frac{0,762010}{0,619526} = 1,22998$	1,23207,
Entre 1° et 2°	$\frac{0,619526}{0,491704} = 1,2599$	1,2550.

On voit que la formule empirique a représenté les résultats de l'observation aussi bien qu'on peut le désirer.

Ainsi, en résumé, les expériences faites par vos Commissaires ont confirmé d'une manière complète les lois trouvées par M. Poiseuille sur l'écoulement de l'eau dans les tubes de très-petits diamètres.

Il convient de dire que la loi des pressions avait été déjà obtenue par Dubuat et Girard sur des tubes de diamètre plus considérable, mais elle n'était vérifiée que pour de très-faibles variations de pression. Ainsi, dans les expériences de Girard, qui doivent être regardées comme les plus précises, les pressions n'ont varié que depuis la pression de 5 centimètres d'eau jusqu'à celle de 35 centimètres. Dans les expériences de M. Poiseuille les pressions ont varié depuis celle produite par une colonne d'eau de 35 centimètres jusqu'à la pression qui serait produite par une colonne d'eau de 240 mètres de hauteur, et la loi peut être regardée comme vérifiée entre ces limites si étendues.

Comparons maintenant la formule trouvée expérimentalement par M. Poiseuille à celle que fournit la théorie pour

l'écoulement des liquides à travers des tubes très-étroits, en admettant le transport parallèle des tranches.

L'expression du moment de la force accélératrice qui produit le mouvement du liquide dans le tuyau horizontal est

$$g\frac{H}{L}\cdot\frac{\pi D^2}{4}\cdot L.$$

La force retardatrice qui amène le mouvement à l'uniformité est proportionnelle à la surface πDL de la paroi du tube; elle est de plus une certaine fonction de la vitesse. Les hydrauliciens admettent avec Coulomb que cette fonction peut être représentée par une expression

$$AV + BV^2,$$

A et B étant des coefficients constants, mais indéterminés, qui sont fixés par des expériences directes. La force retardatrice devient alors

$$\pi DL\,(AV + BV^2).$$

Lorsque l'écoulement est devenu uniforme, il y a nécessairement égalité entre les forces accélératrice et retardatrice. On a donc

$$g\frac{H}{L}\cdot\frac{\pi D^2}{4} = \pi\,(AV+BV^2),$$

ou

$$\frac{gH}{L}\frac{D}{4} = AV+BV^2.$$

M. Girard a déjà remarqué qu'au delà d'une certaine longueur du tube par rapport à son diamètre, le terme $\frac{gHD}{LV}$ devient constant, ce qui exige que l'on ait $B = o$. La formule se réduit alors à

$$V = \frac{g}{4A}\cdot\frac{HD}{L}.$$

Cette formule ne diffère de celle obtenue par M. Poi-

seuille qu'en ce que D y est remplacé par D^2 ; mais il convient de remarquer que dans l'établissement théorique de la formule, on a supposé que dans une même section du filet liquide tous les points ont la même vitesse. Cela n'a évidemment pas lieu dans la réalité : la vitesse des molécules est plus grande dans l'axe que vers les parois du tube, et au contact de la paroi la vitesse est peut-être nulle ou au moins très-petite. La vitesse déduite de la quantité de liquide écoulée dans un certain temps est donc seulement une vitesse moyenne qui est probablement une fonction variable du diamètre réel du tube.

Dans l'espoir d'obtenir quelques données plus précises sur cet objet, vos Commissaires ont engagé M. Poiseuille à faire des expériences sur l'écoulement à travers des tubes de diamètres différents d'un liquide très-fluide tel que l'éther, et d'autres expériences sur le mercure qui, comme on sait, ne mouille pas le verre. L'éther lui a présenté dans son écoulement les mêmes lois que l'eau distillée. La vitesse de l'écoulement a été reconnue proportionnelle à la pression, et, dans deux expériences faites sur des tubes de diamètres différents, les vitesses d'écoulement ont été exactement proportionnelles aux carrés des diamètres.

Mais le mercure a présenté des résultats différents : la vitesse de l'écoulement s'approche beaucoup, d'après quelques expériences de M. Poiseuille, d'être proportionnelle à la première puissance des diamètres. L'accord que l'on remarque ici avec la loi théorique s'explique facilement : le mercure ne mouillant pas les parois du tube, doit présenter des variations moins grandes de vitesse dans ses divers filets, et par conséquent se rapprocher davantage des conditions qui ont été admises dans l'établissement de la formule théorique.

Mais nous nous hâtons de dire que les expériences exécutées jusqu'ici par M. Poiseuille sur l'écoulement du mercure ne sont pas assez nombreuses, ni faites dans des

conditions assez satisfaisantes pour que les résultats puissent être admis avec confiance. Vos Commissaires ont cru devoir engager l'auteur à continuer ses recherches sur cet objet.

En résumé, le Mémoire de M. Poiseuille renferme un grand nombre d'expériences exécutées avec soin et par tous les moyens de précision que l'on peut employer dans l'état actuel de la science. Ces expériences établissent, pour l'écoulement des liquides dans les tubes de petits diamètres, des lois dont plusieurs, il est vrai, avaient déjà été obtenues par le calcul, mais qui n'avaient pas encore reçu jusqu'ici la sanction de l'expérience, entre des limites suffisamment étendues.

En conséquence, la Commission a l'honneur de proposer à l'Académie de donner son approbation au travail de M. Poiseuille et d'ordonner que son Mémoire soit inséré parmi ceux des *Savants étrangers*.

Les conclusions de ce Rapport ont été adoptées.

Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou des sulfites alcalins;

PAR M. P. BERTHIER.

L'acide sulfureux et les sulfites alcalins sont employés avec avantage, déjà depuis longtemps, dans plusieurs opérations docimastiques. J'ai moi-même indiqué quelques-uns de leurs usages et montré particulièrement 1° qu'à l'aide de l'acide sulfureux on se procure aisément de l'oxyde de titane et de la zircone parfaitement purs, substances auxquelles, comme on sait, il est très-difficile d'enlever les dernières traces de fer, 2° qu'on sépare facilement le chrome du fer, l'alumine de la glucine, etc.; et à cette occasion j'ai recherché quelle est l'action de l'acide sulfureux sur les sulfures métalliques les plus communs, et sur quel-

ques oxydes (*Annales de Chimie*, tome LI, p. 191). J'ai trouvé depuis que ce réactif, soit libre, soit à l'état de combinaison avec les alcalis, était susceptible de nouvelles applications qui me paraissent pouvoir simplifier plusieurs opérations analytiques. Je vais faire connaître ces applications, en indiquant d'abord succinctement les propriétés fondamentales des principaux sulfites.

Les sulfites de baryte et de strontiane sont presque insolubles dans l'eau et très-peu solubles dans l'acide sulfureux.

L'acide sulfureux dissout facilement le carbonate de chaux, même natif. Le *sulfite de chaux* n'est guère plus soluble dans l'eau que le sulfate ; il se dissout en assez grande quantité dans l'acide sulfureux ; mais lorsqu'on fait bouillir la dissolution, il s'en sépare pour la plus grande partie à l'état de cristaux grenus.

La *magnésie* calcinée se dissout aisément dans l'acide sulfureux, même à froid ; la liqueur ne se trouble aucunement par l'ébullition, et si on la rapproche, ou si on la soumet à l'évaporation spontanée, elle fournit des cristaux prismatiques transparents de sulfite.

L'*yttria*, à l'état d'hydrate ou de carbonate, se dissout dans l'acide sulfureux, et les dissolutions de ses sels ne sont pas troublées à froid par les sulfites alcalins ; mais si l'on fait bouillir, la terre se précipite en totalité à l'état de sous-sulfite complétement insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide sulfureux.

La *glucine* se comporte avec l'acide sulfureux comme la magnésie, et ses dissolutions ne se troublent pas par l'ébullition.

L'*alumine* se dissout dans l'acide sulfureux, mais seulement lorsqu'elle est à l'état d'hydrate humide ; elle se précipite ensuite complétement de la liqueur par l'ébullition, et le dépôt est de l'hydrate et non un sous-sulfite. Cet hydrate est gélatineux, facile à filtrer et à laver, et, après qu'il

a été desséché, il est pulvérulent, opaque et d'un beau blanc. Les sulfites alcalins sursaturés d'acide ne troublent pas les sels d'alumine à froid, mais, si l'on fait bouillir, la terre s'en sépare en totalité. Lorsque l'on verse de l'ammoniaque en excès dans une dissolution de sulfite d'alumine, il se redissout une proportion considérable de la terre qui est d'abord précipitée; mais, en faisant bouillir, la portion dissoute se dépose à son tour.

Lorsque l'on fait bouillir avec du sulfite d'ammoniaque une dissolution de *phosphate d'alumine*, tout ce phosphate se précipite. Mais si l'on traite de la même manière une dissolution d'*arséniate d'alumine*, il ne se précipite que de l'alumine parfaitement pure, et tout l'arsenic reste dans la liqueur à l'état d'acide arsénieux.

La *zircône* et l'*acide titanique*, même à l'état d'hydrate humide, ne se dissolvent qu'en très-petite quantité dans l'acide sulfureux, et la portion dissoute se sépare en totalité de la liqueur par l'ébullition. Les dissolutions de zircone et de titane ne sont pas troublées à froid par le sulfite d'ammoniaque; mais lorsqu'on fait bouillir jusqu'à ce qu'il ne se manifeste plus aucune odeur d'acide sulfureux, les deux oxydes se précipitent complétement; ils sont alors l'un et l'autre faciles à filtrer, et, après qu'ils ont été lavés à l'eau chaude, ils ne retiennent pas une quantité notable d'acide sulfureux.

Le *carbonate d'urane ammoniacal* se dissout sans difficulté à froid dans l'acide sulfureux, et, lorsqu'on fait bouillir la liqueur, tout l'urane se sépare à l'état de sous-sulfite grenu et d'un beau jaune. Les dissolutions d'urane jaunes sont également décomposées par le sulfite d'ammoniaque à l'aide de l'ébullition; mais elles ne sont pas troublées à froid par ce réactif.

Quand on ajoute de l'acide sulfureux en excès à une dissolution de *tungstate d'ammoniaque*, celui-ci n'éprouve aucune altération, et si l'on sursature la liqueur d'acide

sulfurique, l'acide tungstique se précipite sans que l'acide sulfureux le fasse changer d'aspect, même à chaud.

Le *molybdate d'ammoniaque* se comporte autrement : l'acide sulfureux le fait devenir d'un très-beau bleu en très-peu de temps, mais il ne se forme aucun précipité dans la liqueur, et on peut la rapprocher en vase clos sans qu'elle se trouble et sans qu'elle se décolore.

Pour dissoudre l'*hydrate* ou le *carbonate de chrome* dans l'acide sulfureux, il faut délayer dans beaucoup d'eau et sursaturer la liqueur d'acide : cette liqueur est verte. Elle se décompose par l'ébullition et laisse déposer le chrome qu'elle contenait à l'état de sous-sulfite grenu et vert ; l'ammoniaque ne la trouble pas, non plus que les carbonates alcalins ; mais ces réactifs lui communiquent une couleur vineuse faible, semblable à celle de l'acétate de chrome. Les sulfites alcalins ne précipitent aucunement les sels de chrome, même à l'aide d'une ébullition prolongée.

Lorsque l'on fait passer du gaz acide sulfureux dans une dissolution de *chromate neutre de potasse*, il s'y forme un dépôt brun considérable de deutoxyde de chrome ; puis le dépôt verdit et se redissout peu à peu, et l'on a en définitive une liqueur verte qui contient de l'acide sulfurique, de l'acide hyposulfurique, et de l'acide sulfureux. En faisant bouillir cette liqueur, tout l'acide sulfureux se dégage, et le chrome se précipite presqu'en totalité à l'état de sous-sulfite de protoxyde. L'acide sulfureux colore immédiatement en vert les dissolutions de *bichromate alcalin* sans les troubler, et les change en un mélange de sulfate et d'hyposulfate d'oxyde de chrome ; il ne s'y forme pas de précipité par l'ébullition.

Le *carbonate de cérium*, tel qu'on l'obtient au moyen de la cérite, se dissout sans difficulté dans l'acide sulfureux. Les sels de cérium ne sont pas troublés à froid par les sulfites alcalins, mais, à l'aide de l'ébullition, ces sels sont

complétement décomposés, ainsi que le sulfite pur, et tout le métal s'en sépare à l'état de sous-sulfite grenu et blanc, tout comme l'yttria. Si, outre le cérium, il existe réellement dans la cérite deux autres métaux, le *lanthane* et le dydime, il s'ensuit que ces métaux se comportent tous les trois de la même manière avec l'acide sulfureux.

On sait qu'en se dissolvant dans l'acide sulfureux, tous les oxydes de manganèse, supérieurs au protoxyde, donnent un mélange de sulfate, d'hyposulfate et de sulfite. Pour avoir le sulfite pur, il faut employer le carbonate: celui-ci se dissout complétement dans un excès d'acide sulfureux; mais si l'on chasse cet excès par la chaleur, il se précipite un sous-sel qui est peu soluble dans l'eau, mais qui se redissout aisément dans l'acide sulfureux. Les dissolutions de manganèse ne sont pas troublées à froid par le sulfite de potasse; mais, à la température de l'ébullition, elles se comportent avec ce réactif comme le sulfite pur. Au contraire, lorsqu'on ajoute à ces dissolutions du sulfite d'ammoniaque, elles ne se troublent aucunement, quelle que soit la durée de l'ébullition.

Le *fer*, à l'état d'hydrate de peroxyde humide, se dissout immédiatement dans l'acide sulfureux : l'hydrate natif y est lui-même sensiblement soluble. La liqueur, d'abord rouge, se décolore ensuite presque entièrement. Lorsqu'on verse un sulfite alcalin dans la dissolution d'un sel de peroxyde de fer, la liqueur devient aussi immédiatement d'un rouge intense, lors même qu'elle est très-étendue; mais elle se décolore presque instantanément quand on la chauffe, et cette décoloration s'effectue même à froid, spontanément et en fort peu de temps; il se forme de l'acide sulfurique, et le fer est ramené à l'état de protoxyde. Les dissolutions ne se troublent pas par l'ébullition, lorsqu'on fait en sorte d'éviter le contact de l'air; mais, si après que l'excès d'acide en a été expulsé, on les laisse exposées à l'action atmosphérique, il s'en sépare assez promptement,

surtout à chaud, une substance d'un brun-rouge qui doit être un sous-sel de peroxyde de fer, et la liqueur devient elle-même sensiblement rouge.

Les dissolutions de sulfite de fer ne sont précipitées qu'en partie par l'ammoniaque, et il paraît même qu'elles ne le sont pas du tout quand elles sont suffisamment acides; mais après l'addition de l'ammoniaque, le fer en est complétement précipité par les hydrosulfates, ce qui n'aurait pas lieu avec le sulfite pur, parce qu'il se formerait un hyposulfite soluble.

Le *phosphate de peroxyde de fer* humide se dissout à l'aide de la chaleur dans l'acide sulfureux et dans le sulfite d'ammoniaque, mais lentement et difficilement. Si l'on ajoute du sulfite d'ammoniaque à une dissolution de phosphate de fer, celui-ci est d'abord en grande partie précipité, mais en faisant bouillir il se redissout peu à peu. Cependant il vaut mieux le ramener d'abord à l'état de phosphate de protoxyde par l'addition d'une suffisante quantité d'acide sulfureux à la liqueur; après cela celle-ci n'est plus troublée par le sulfite d'ammoniaque ni à froid ni à chaud.

L'*arséniate de peroxyde de fer* se comporte comme le phosphate, avec cette différence qu'il est plus aisément soluble, parce que l'acide sulfureux et les sulfites le transforment promptement en arsénite de protoxyde.

Les *sels de cobalt et de nickel* ne sont aucunement troublés par le sulfite d'ammoniaque, même après une longue ébullition; mais avec le sulfite de potasse, et en faisant bouillir, elles sont en partie décomposées: cependant il reste une assez forte proportion d'oxyde dans la dissolution. Le dépôt est un sous-sulfite qui paraît devenir de plus en plus basique par le lavage, ainsi que cela se remarque avec un grand nombre de sulfites insolubles.

L'acide sulfureux liquide agit à froid sur le *deutoxyde de cuivre* calciné, mais lentement et faiblement, et la li-

queur se colore sensiblement en vert. En chauffant, l'action est assez prompte, et il se produit à la fois une liqueur bleue qui ne contient que du sulfate de deutoxyde de cuivre et une substance insoluble, écailleuse, cristalline, d'un très-beau rouge de cochenille, qui équivaut aux o,8 du deutoxyde employé. En versant de l'acide sulfureux sur du carbonate de cuivre, artificiel ou naturel, il y a dissolution avec effervescence, et l'on obtient une liqueur qui renferme du sulfite de deutoxyde de cuivre; mais ce sel se décompose spontanément peu à peu à la température ordinaire, surtout sous l'influence de la lumière solaire, et très-rapidement pour peu que l'on chauffe. La liqueur devient bleue, et ne renferme plus que du sulfate neutre de deutoxyde, et il se fait un précipité écailleux rouge.

L'acide sulfureux n'altère les sels de deutoxyde de cuivre en dissolution ni à froid ni à chaud; les sulfites alcalins les font immédiatement passer au vert, ce qui porte à croire qu'il se forme du sulfite de deutoxyde; mais il ne se produit aucun précipité instantanément. Si ensuite on abandonne la dissolution à elle-même, elle se décompose peu à peu, et la même décomposition s'effectue très-rapidement si on la soumet à l'ébullition. Il résulte de cette décomposition un dépôt lourd, grenu, cristallin, brillant, d'un très-beau rouge de cochenille, et, si le sulfite alcalin est en excès, il ne reste presque pas de cuivre dans la liqueur.

Ce dépôt rouge est du sulfite de protoxyde de cuivre un peu hydraté, ainsi que l'a déjà montré M. Chevreul. Chauffé dans une cornue, ce sel donne de l'eau, de l'acide sulfureux et du protoxyde de cuivre d'un rouge un peu plus foncé. Exposé à l'action de l'air humide, il s'altère peu à peu et se transforme en un mélange de sulfate neutre et de sous-sulfate de deutoxyde; il est à peu près insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'acide sulfureux; l'ammoniaque et l'acide muriatique le dissolvent également, mais l'acide sulfurique, même étendu et sans

le secours de la chaleur, le décompose instantanément, et le transforme en deutoxyde, qui se dissout, et en cuivre métallique, qui reste sous la forme d'une poudre excessivement ténue, d'un rouge foncé et sans éclat, mais qui sous le brunissoir ne tarde pas à présenter çà et là des paillettes jouissant d'un reflet métallique décidé.

Le *protochlorure d'étain* est précipité à froid par le sulfite d'ammoniaque, mais non pas complétement; pour qu'il ne reste pas d'étain dans la liqueur, il faut la faire bouillir. Le dépôt obtenu à froid est un sous-sulfite d'un beau blanc; mais en tenant ce sous-sulfite dans l'eau bouillante pendant un temps suffisant, il abandonne tout son acide, et il se transforme en protoxyde anhydre d'un jaune pâle. On sait, par les expériences de M. Girardin, que, dans certaines circonstances, l'acide sulfureux produit du sulfure d'étain en réagissant sur le chlorure de ce métal.

Le *tartrate d'antimoine potassique* (*émétique*) n'est aucunement troublé par le sulfite d'ammoniaque, lors même que l'on soumet la liqueur à une longue ébullition.

L'*oxyde de zinc* (*pompholix*) est soluble dans l'acide sulfureux; quand on fait bouillir la dissolution, elle laisse déposer un sous-sulfite qui, par une longue ébullition, paraît se décomposer en devenant de moins en moins soluble. Les sels de zinc ne sont pas précipités par le sulfite d'ammoniaque, même à la faveur de l'ébullition.

Le sulfite d'ammoniaque décompose assez promptement le *deutochlorure de mercure* (*sublimé corrosif*) à l'aide de la chaleur; il se forme d'abord du protochlorure qui se dépose en petites paillettes cristallines nacrées; puis, si l'on continue à chauffer avec une quantité suffisante de sulfite, le chlorure devient d'abord gris, ensuite noir, et il finit par se réduire complétement. Le mercure, qui commence par former une sorte de boue volumineuse, se contracte peu à peu, mais sans prendre d'éclat. Pour le réunir en

globules, il faut comme on sait, le chauffer avec de l'acide muriatique.

Le *nitrate d'argent* est précipité par les sulfites alcalins, et même par l'acide sulfureux, de telle sorte qu'il ne reste qu'une très-petite quantité d'argent dans la liqueur. Le dépôt de sulfite est granuleux, d'un beau blanc et tout à fait semblable au chlorure pour l'aspect. Il est insoluble dans l'eau et presque insoluble dans l'acide sulfureux; l'acide acétique ne le décompose pas, mais les acides forts en dégagent l'acide sulfureux. Il se dissout aisément dans l'ammoniaque. Lorsqu'on le fait bouillir dans l'eau, ou lorsqu'on le dessèche sur un filtre à une chaleur voisine de 100 degrés, il se transforme en argent métallique et en sulfate d'argent. Il se réduit complétement et très-facilement lorsqu'on ajoute un sulfite alcalin en excès à l'eau dans laquelle on le fait bouillir. Quand on maintient en ébullition une dissolution ammoniacale de chlorure d'argent à laquelle on a mélangé du sulfite d'ammoniaque, tout l'argent se précipite à l'état métallique, sous forme d'une poudre mate d'un blanc un peu blond; c'est un moyen de se procurer de l'argent dans un état de division extrême. En faisant bouillir du chlorure d'argent récent et humide dans une dissolution de sulfite alcalin, il se décompose et se change assez promptement aussi en argent métallique. Cependant, si l'on tient à ce que cet argent soit parfaitement pur, il convient de le laver avec de l'ammoniaque.

Les *dissolutions d'or* sont réduites immédiatement, même à froid, par l'acide sulfureux et par les sulfites; la liqueur devient bleuâtre par transparence, et en la faisant bouillir, l'or s'en précipite sous forme d'une poudre brune.

Le *deutochlorure de platine* est décoloré à chaud par l'acide sulfureux, mais lentement. Il l'est au contraire très-promptement par les sulfites de potasse ou d'ammoniaque si sa dissolution a été préalablement échauffée jusqu'au point d'ébullition : quand on ne met pas un excès de

sulfite, la liqueur reste limpide tout en se décolorant complétement; mais, dans le cas contraire, il s'y forme un précipité blanc grenu, qui augmente par le refroidissement. Ce dépôt, qui est probablement un protochlorure double alcalin, est soluble dans une grande quantité d'eau, surtout à chaud. Lorsque les dissolutions de deutochlorure de platine sont froides l'une et l'autre, leur mélange donne immédiatement lieu à un dépôt grenu, jaune, de deutochlorure platino-alcalin; mais si l'on fait ensuite chauffer ce dépôt dans une liqueur qui contient du sulfite, il se dissout en se décolorant, et la dissolution, si elle est suffisamment concentrée, laisse ensuite déposer par refroidissement la substance grenue blanche dont il a été question plus haut.

Voici maintenant, relativement à des cas d'analyses chimiques, quelques procédés de séparation qui se déduisent des faits ci-dessus exposés.

Alumine et *glucine*. Ces deux terres se rencontrent ensemble dans l'émeraude et dans quelques autres minéraux, et l'on a souvent à les séparer l'une de l'autre pour se procurer de la glucine pure. Si elles ont été toutes les deux dissoutes dans l'acide sulfurique, on peut d'abord se débarrasser de la plus grande partie de l'alumine en amenant celle-ci à l'état d'alun par l'addition d'une suffisante quantité de sulfate d'ammoniaque à la dissolution concentrée; après quoi on verse dans la liqueur décantée et étendue d'eau du sulfite d'ammoniaque en excès, et on la fait bouillir jusqu'à cessation de tout dégagement d'acide sulfureux: l'alumine se précipite alors en totalité, et la glucine reste seule dans la dissolution, dont on la précipite ensuite par l'ammoniaque. Au lieu de cela, on pourrait précipiter les deux terres par l'ammoniaque, les reprendre tout humides par l'acide sulfureux, qui les redissoudrait l'une et l'autre, et faire bouillir la dissolution jusqu'à séparation complète de l'alumine.

Alumine et *magnésie*. On peut séparer la magnésie de l'alumine, de la même manière que la glucine.

Yttria et *glucine, cérium* et *glucine*. On sépare l'yttria et le cérium de la glucine tout comme l'alumine. En procédant ainsi, on a trouvé une quantité considérable de glucine dans un échantillon d'yttria conservé dans le laboratoire de l'École des Mines, comme ayant été extrait d'une gadolinite. On sait effectivement aujourd'hui que certaines gadolinites renferment de la glucine.

Alumine ou *yttria* et *fer*. On ajoute du sulfite d'ammoniaque à la dissolution, ou bien on traite le mélange d'hydrates humide par l'acide sulfureux. En faisant bouillir ensuite, la liqueur, qui était d'abord de couleur rouge-brun, quelque petite que soit la proportion du fer, se décolore, et laisse après cela déposer toute l'alumine ou toute l'yttria, et le fer reste seul en dissolution. Mais il faut prendre quelques précautions pour opérer la filtration, parce que l'action de l'air pourrait déterminer la formation d'un dépôt ocreux qui souillerait la terre. On fait bouillir la dissolution dans un vase à col étroit, puis, quand il ne se dégage plus d'acide sulfureux, on remplit à peu près complétement ce vase avec de l'eau bouillante et on le bouche; on décante la liqueur sur un filtre quand elle est tout à fait froide, on la remplace par de l'eau bouillante, et l'on achève enfin la filtration et le lavage. Si le fer contenait une certaine quantité d'acide phosphorique, cet acide serait entraîné par la terre. Mais il n'en serait pas de même de l'acide arsénique.

Alumine ou *yttria* et *manganèse, cobalt* ou *nickel*. On ajoute du sulfite d'ammoniaque à la dissolution, et l'on fait bouillir; les terres se précipitent seules.

Zircône ou *acide titanique* et *fer*, etc. Pour purifier un précipité de zircone ou d'acide titanique qui contient une petite quantité d'acide de fer, on ne peut employer l'action directe de l'acide sulfureux, parce que cet acide ne dissout

qu'une petite partie du précipité, et n'en sépare pas la totalité du fer. Il faut ou ramener d'abord le fer à l'état de protosulfure, de la manière qui a été indiquée ailleurs, ou employer l'action du sulfite d'ammoniaque, ce qui est beaucoup plus commode. Pour cela on dissout le précipité dans l'acide muriatique, on neutralise la dissolution aussi exactement que possible par l'ammoniaque, on y ajoute du sulfite d'ammoniaque, on la fait bouillir jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler, et on la filtre en prenant les précautions convenables. Tout le fer reste dans la liqueur, et celle-ci ne retient ni zircone, ni titane.

Urane et *fer, manganèse, cobalt, nickel* ou *zinc*. On sépare l'urane de tous ces métaux en faisant bouillir la dissolution, après y avoir ajouté du sulfite d'ammoniaque. On pourrait encore en séparer le fer, mais le fer seulement, en précipitant les deux métaux par un carbonate alcalin, reprenant le précipité par l'acide sulfureux et faisant bouillir : tout le fer resterait dans la liqueur. Si l'urane ne renfermait que de très-petites quantités de manganèse, de cobalt, de nickel ou de zinc, ces métaux en seraient également séparés de cette manière, et resteraient en dissolution.

Chrôme et *fer*. Pour séparer ces deux métaux l'un de l'autre, on les précipite par l'ammoniaque ou par le carbonate d'ammoniaque, et l'on traite le précipité humide par l'acide sulfureux en léger excès; tout le fer se dissout, ainsi qu'une certaine quantité de chrome, et le reste de ce dernier métal se transforme en sous-sulfite pur. On fait bouillir la dissolution jusqu'à décoloration, et elle ne contient plus alors que le fer; pour en précipiter ensuite ce métal, on en chasse d'abord l'acide sulfureux, soit au moyen de l'acide sulfurique, soit au moyen de l'eau régale, et on y ajoute ensuite un alcali ou un carbonate alcalin; ou bien, sans décomposer le sulfite, on précipite le fer par un hydrosulfate alcalin.

Lorsqu'une dissolution de chrome renferme en même temps une suffisante quantité d'alumine, tout l'oxyde de

chrome est entraîné par cette terre quand on la précipite par le sulfite d'ammoniaque. De là un moyen de séparer le chrome du fer, du manganèse, etc. Les métaux étant dissous, on ajoute à la liqueur une dissolution quelconque d'alumine, de l'alun par exemple, puis on y verse du sulfite d'ammoniaque et on la fait bouillir jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler; on la filtre, et si elle conserve encore une teinte verte, on y ajoute de nouveau de l'alun et du sulfite d'ammoniaque, etc. Le précipité contient tout le chrome et toute l'alumine, sans mélange d'autres oxydes; en le traitant par la potasse caustique à froid, il se dissout tout entier; mais la dissolution abandonne le chrome à la chaleur de l'ébullition, et il n'y reste que l'alumine.

Phosphate de fer. On dissout dans l'acide muriatique; on ajoute à la liqueur de l'acide sulfureux, du sulfite d'ammoniaque et une suffisante quantité d'alun, puis on la fait bouillir et l'alumine se précipite en entraînant tout l'acide phosphorique. S'il y avait en même temps de l'arsenic, il resterait en totalité dans la dissolution à l'état d'acide arsénieux.

Cuivre et *fer, manganèse, cobalt, nickel* ou *zinc.* En ajoutant du sulfite d'ammoniaque en excès à la dissolution de tous ces métaux et la faisant bouillir, le cuivre s'en précipite à l'état de sous-sulfite rouge et se précipite seul. On pourrait employer ce moyen particulièrement pour faire l'analyse du laiton; après que le cuivre aurait été séparé, ou précipiterait le zinc par un hydrosulfate, etc.

Phosphate ou *arséniate de cuivre.* Si l'on dissout ces sels dans l'acide muriatique, et si l'on fait bouillir la dissolution avec du sulfite d'ammoniaque, le cuivre se précipite à l'état de sulfite rouge, et il n'en reste qu'une quantité minime dans la liqueur.

Le *phosphate* et l'*arséniate de plomb.* Pourraient être analysés de la même manière après avoir été dissous dans l'acide nitrique.

Étain et *fer.* On dissout dans l'acide muriatique, on

étend d'eau, on neutralise par l'ammoniaque, on ajoute du sulfite d'ammoniaque. Tout l'étain se précipite, et le fer reste seul dans la liqueur.

Étain et *antimoine.* Les deux métaux étant dissous dans l'acide muriatique concentré, on ajoute de l'acide tartrique à la dissolution, on l'étend d'eau, on y verse du sulfite d'ammoniaque et on la fait bouillir: l'étain se précipite, et l'antimoine reste dissous.

Or et *cuivre.* On pourrait séparer l'or du cuivre au moyen de l'acide sulfureux. En faisant bouillir la liqueur, l'or se rassemblerait en grumeaux, l'acide sulfureux se dégagerait, et le sel de cuivre resterait intact, rendu seulement un peu d'acide par l'effet de la formation d'une certaine quantité acide sulfurique.

Or et *platine.* Le même moyen s'applique à l'analyse d'un alliage d'or et de platine.

Méthode pour déterminer numériquement la force électromotrice d'une pile à effet non constant;

PAR M. J.-C. POGGENDORFF.

(*Annales de Poggendorff,* tome LIV, page 161.)

L'intensité d'un courant électrique est déterminée, comme on sait, par deux causes, appelées *force électromotrice* et *résistance,* et, suivant l'importante découverte dont Ohm a enrichi la science, elle est représentée par une fraction dont la première des forces serait le numérateur et la seconde le dénominateur.

Le plus générique de ces deux éléments est la résistance, qui ne dépend en aucune façon de la source électrique, et reste au contraire la même, en des circonstances semblables, quelle que soit cette source électrique (1).

(1) Cette assertion, que l'auteur n'énonce cependant qu'avec une certaine

Il n'en est pas de même de la force électromotrice : elle varie suivant la manière d'exciter les courants, et par conséquent elle est l'élément le plus spécifique et le plus important pour des recherches astreintes à une certaine classe de ces courants.

Cette force excite un intérêt particulier lorsqu'on l'étudie dans les courants galvaniques, dont l'origine est jusqu'ici une source constante de dissension entre les physiciens. Quelle que soit l'idée qu'on veuille se faire sur ce point, on ne saurait cependant considérer la force électromotrice, ou ce que l'on mesure par elle (1), que comme directement proportionnelle à la cause qui les produit, et dans cette hypothèse, assurément fort naturelle, des déterminations exactes de la force électromotrice, entreprises dans des cas convenables, sont très-propres à répandre un plus grand jour sur l'origine et le changement encore si énigmatiques des courants hydro-électriques.

Cependant on n'a encore fait que peu de déterminations de ce genre, et bien moins encore dans la classe de combinaisons galvaniques dans lesquelles on pouvait se promettre le plus de succès, savoir, dans les chaînes conductrices composées d'un seul liquide. Aussi manque-t-on encore d'un procédé entièrement sûr pour mesurer la gran-

---

restriction (*so viel wir wissen*), aurait besoin de preuve. On est tenté de la demander en remarquant les rangs si différents que les physiciens assignent aux métaux par rapport à la conductibilité. La marche de la lumière et de la chaleur dans les substances réfringentes fait conjecturer une différence analogue dans celle de l'électricité. (*Note du traducteur.*)

(1) Dans l'hypothèse que ce que l'on appelle courant électrique le soit effectivement, la force électromotrice est la mesure de la quantité d'électricité qui, pour chaque instant donné et pour l'unité de section transversale, est en mouvement sur toute la longueur du chemin à parcourir; tandis que la force du courant est représentée par la quantité d'électricité qui passe au travers de chaque section pendant l'unité de temps. La force électromotrice dépend donc et de cette quantité, et de la rapidité du courant déterminée par la faculté conductrice des corps traversés, ou bien de la résistance qu'ils présentent à l'électricité pour l'unité des dimensions.

deur de la force électromotrice. La loi de M. Ohm indique à la vérité comment ce problème pourrait être en général résolu; mais les méthodes expérimentales qu'on a inventées jusqu'ici à cet effet échouent complétement, à cause de la grande inconstance de ces sortes de chaînes galvaniques. On peut hardiment assurer que la grandeur de la force électromotrice d'une chaîne semblable a été aussi peu déterminée avec certitude que la conductibilité même des liquides.

J'ai acquis cette conviction lorsque le désir de connaître la force électromotrice de la pile zinc-fer dans un état normal, me fit entreprendre des recherches avec cette combinaison. J'essayai toutes les méthodes proposées jusqu'à ce jour, mais je les trouvai toutes inapplicables à ce but. J'allais donc renoncer à mon entreprise, lorsqu'il s'est présenté à mon esprit un procédé qui me paraît réunir toutes les conditions de succès, et qui permet de mesurer la force électromotrice (1) des combinaisons galvaniques inconstantes avec toute l'exactitude qu'on peut exiger de la science dans son état actuel.

Ce procédé ayant été déduit de la théorie du galvanisme fondée sur la loi de Ohm, me semble digne de la publicité, quand bien même il n'aurait d'autre avantage que d'en prouver la justesse.

Je me bornerai, pour le moment, à exposer ce procédé en lui-même et à en démontrer la certitude, espérant d'en faire des applications très-étendues dans des communications subséquentes.

Pour faire ressortir plus clairement ce que la nouvelle méthode a de distinctif, il ne sera pas hors de propos de considérer de plus près les méthodes antérieurement employées.

(1) C'est-à-dire, comme on le suppose toujours dans cet article, la grandeur de la force; sa direction, qui est constamment déterminée par le courant, est l'objet d'une observation immédiate.

La plus usitée, due à M. Ohm, est en quelque sorte indiquée par sa formule même. Elle consiste à mesurer la force du courant de la chaîne électrique sur laquelle on expérimente, au moyen de deux espèces de résistance, et à substituer les deux éléments dans la formule.

En effet, soient k la force électromotrice de la chaîne, r une partie constante de sa résistance, l et l' les parties de résistance respectivement ajoutées à la première dans les deux mesures, i et i' les forces correspondantes du courant qu'on a observées; on aura

$$i = \frac{k}{r + l}, \qquad i' = \frac{k}{r + l'},$$

d'où

$$r + l = \frac{i'}{i - i'}(l - l'); \qquad k = \frac{ii'}{i - i'}(l' - l).$$

Si l'on mesure les intensités par le moyen de la boussole des sinus, et que l'on représente les angles observés respectivement par a, a', on obtiendra les formules suivantes, calculables par logarithmes,

$$r + l = \frac{\sin a'}{\cos \frac{1}{2}(a + a') \sin \frac{1}{2}(a - a')} \cdot \frac{l' - l}{2},$$

et

$$k = \frac{\sin a \sin a'}{\cos \frac{1}{2}(a + a') \sin \frac{1}{2}(a - a')} \cdot \frac{l' - l}{2}.$$

On obtiendrait un deuxième procédé, absolument analogue au précédent, si l'on pouvait changer d'*une quantité connue la force électromotrice*, ainsi qu'on l'a fait pour la résistance. Mais cela ne peut s'effectuer que dans les courants thermo-électriques et magnéto-électriques par le changement respectif de la différence des températures, ou de la vitesse du corps induisant (ou, pour ce dernier cas, par le changement analogue d'un autre élément). Dans les chaînes hydroélectriques on ne peut changer à volonté, et pour des quantités connues, la force électromotrice, sans

changer en même temps, pour des quantités également inconnues, la force plus ou moins grande de la résistance; car la force électromotrice dépend et de la nature du liquide, et de celle des corps qui y sont plongés.

S'il ne s'agissait cependant que du rapport de deux forces électromotrices, on pourrait employer, avec Fechner, un procédé qui rentre dans la même catégorie que celui que nous venons d'indiquer.

Il consiste à réunir les chaînes des forces k, k', tantôt dans un même sens, et tantôt en sens opposé, et à mesurer la somme ou la différence s, d, des courants; on obtient alors

$$s = \frac{k + k'}{r + r'}, \qquad d = \frac{k - k'}{r + r'},$$

$$\frac{k}{k'} = \frac{s + d}{s - d};$$

$r + r'$ est la résistance du système composé.

Une troisième méthode, tout aussi restreinte que la précédente, repose sur cette proposition très-simple, savoir: que pour des résistances égales, les forces électromotrices sont entre elles dans le rapport des forces des courants, et qu'on peut obtenir cette égalité des résistances aussi exactement qu'on le désire, en ajoutant une très-grande résistance R aux deux précédentes r et r'. On a pour lors:

$$i = \frac{k}{r + \mathrm{R}}, \qquad i' = \frac{k'}{r' + \mathrm{R}};$$

d'où, par approximation, en posant $\frac{r + \mathrm{R}}{r' + \mathrm{R}} = 1$,

$$\frac{k}{k'} = \frac{i}{i'}.$$

C'est sur cette proposition que Fechner a fondé l'application du long multiplicateur (*Annalen*, t. XL, p. 232).

Hors de ces trois méthodes, on n'en a pas, que je sache, employé ni proposé d'autres; il n'y a de différence que

dans les moyens employés par les physiciens pour mesurer la force du courant.

Les méthodes que je viens d'exposer se mettent facilement en pratique; et pour des piles à effet constant, c'est-à-dire pour des chaînes thermo- et magnéto-électriques, comme pour des piles galvaniques à deux liquides convenablement choisis, la première ne laisse rien à désirer, et ne sera que difficilement remplacée par quelque autre (1).

---

(1) La boussole des sinus, par la disposition que je lui ai donnée, et que j'ai été obligé, en quelque sorte, de lui donner, fournit encore une autre méthode, qu'on pourrait être tenté de préférer aux autres.

La boussole des sinus a le défaut, si c'en est un, d'une trop grande sensibilité; il ne faut point du tout de forte chaîne pour la porter au maximum de déclinaison, et l'on doit par conséquent modérer cette sensibilité ou affaiblir le courant de la chaîne.

On pourrait y parvenir par l'intercalation d'une résistance considérable et connue de grandeur, ou par la diminution des plaques, ce qui serait très-avantageux sous le rapport économique.

Mais un affaiblissement pareil du courant entraîne après lui un inconvénient particulier, quoique très-intéressant sous le rapport théorique, et que j'ai appris à connaître à l'occasion d'une chaîne de Grove.

La résistance des liquides n'est que faible dans cette chaîne, et ne fait par conséquent qu'une petite fraction de la résistance totale qui se manifeste dans la réunion d'une chaîne semblable à un élément, avec l'appareil destiné à prendre des mesures. Dans mes expériences, la résistance des liquides était, en nombre rond, $= 5$; celle de l'appareil conjugué était $= 32$.

Il s'en suit de là qu'on peut considérablement diminuer la grandeur des plaques, sans que l'intensité du courant en soit notablement affaiblie. On le voit par la formule

$$i = \frac{k}{c\,\frac{\lambda}{\sigma} + l},$$

dans laquelle les lettres i, k, l ont les mêmes significations que précédemment; λ, σ, c sont les unités de longueur, de section et de résistance du liquide. Si c et λ sont très-petites en comparaison de l, il n'y a qu'un changement très-grand de σ qui puisse entraîner une altération remarquable dans i.

Mais à mesure qu'on change la section σ du liquide, on fait varier nécessairement l'intensité i_1 du courant dans chaque point particulier du liquide: car on a toujours $i_1\,\sigma = i$, d'où, par la substitution,

$$i_1 = \frac{k}{c\,\lambda + \sigma\,l}.$$

Il en résulte que le courant augmente dans chaque point particulier du

Il n'en est plus de même quand on veut les appliquer aux chaînes galvaniques ordinaires, dans lesquelles n'entre qu'un seul liquide.

---

liquide, pendant que l'on affaiblit l'intensité totale du courant, en diminuant, par exemple, les plaques ou en les faisant plonger moins profondément dans le liquide.

Cet accroissement de force entraîne nécessairement une augmentation dans l'action chimique de la chaîne; aussi voit-on un dégagement abondant de gaz sur la plaque de platine, quand elle n'est plus plongée dans le liquide que de $\frac{1}{8}$ ou $\frac{1}{16}$ de sa surface totale d'environ 2 à 3 pouces carrés. Un simple fil de platine manifeste ce phénomène d'une manière encore plus frappante.

La constance de la chaîne de Grove, si remarquable d'ailleurs, est anéantie par ce dégagement gazeux; le courant, à la vérité, ne semble pas diminuer d'intensité, mais il est dans une fluctuation continuelle qui empêche de prendre aucune mesure.

Ce moyen de diminuer l'intensité est donc impraticable, et l'autre, l'insertion d'un long fil, affaiblit trop les indications que l'aiguille pourrait donner.

A cause de cela, je m'y suis pris autrement avec la boussole des sinus. Je partage le courant en deux parties inégales qu'il traverse en sens opposés autour de l'aiguille. Son effet se trouve diminué sans qu'il souffre en lui-même aucune diminution. De plus, on en est entièrement maître, puisqu'on peut faire varier à volonté la différence de la longueur ou de la résistance des branches.

La méthode fournie par ce nouvel arrangement est en quelque sorte intermédiaire entre toutes les autres mentionnées ci-dessus, car elle revient à faire varier simultanément la force et la résistance.

Désignons par k la force électromotrice, par r la résistance du courant dans la partie non partagée, par l et nl cette même résistance dans les deux branches: on aura par la mesure de la déviation

$$i = k\frac{n-1}{n+1} : \left(r + \frac{n}{n+1}\, l\right),$$

et pareillement

$$i' = k\frac{n'-1}{n'+1} : \left(r + \frac{n'}{n'+1}\, l\right).$$

On peut tirer les valeurs de k et de r en combinant ces deux opérations.

Cette méthode présente plus d'un intérêt sous le rapport théorique; mais quand on l'applique à des chaînes constantes, elle ne mérite pas d'être préférée aux autres. Elle exige un calcul plus long et une grande exactitude dans la mesure des fils qui forment les branches, du moins quand les valeurs de n, n' se rapprochent de l'unité; en effet, une variation, même petite, de cet élément, en produit une très-considérable dans la déviation

La polarisation qui s'établit dans elles leur donne des propriétés particulières, et restreint extraordinairement l'application de ces sortes de procédés.

La force de courant de ces chaînes diminue très-vite et continuellement depuis le moment de la fermeture, de sorte que, dans cette période de l'action, toute prise de mesure est impossible. Ce n'est qu'après un long espace de temps, et lorsque la force est tombée à une valeur peu considérable, que la chaîne entre dans un état constant en approchant de l'état constant.

Cet état est lui-même encore fort instable. Car, abstraction faite de la variation qu'il éprouve, pour peu qu'on mette de temps à ouvrir ou fermer la chaîne, on trouve que, sans cela, un simple allongement ou raccourcissement du réophore exerce sur lui une force perturbatrice, et que la force du courant, observée avant cette opération, ne revient jamais à son état primitif.

Un phénomène semblable se manifeste dans les cas très-rares où l'on réussit à construire des chaînes qui ne présentent pas ce décroissement d'intensité. On obtient quelquefois, au moyen de la chaîne zinc-cuivre, non-seulement un courant proportionnellement très-fort, mais aussi très-constant : cette constance est détruite aussitôt, et presque constamment, par un changement brusque de la longueur du réophore, sans que, du reste, on ouvre la chaîne.

Quand bien même on se restreint à obtenir la constance à laquelle la chaîne parvient avec le temps, on se trouve encore gêné par une grande difficulté.

Essaye-t-on, en effet, de déterminer la force électromotrice

---

de l'aiguille. Mais comme, du reste, la résistance de la chaîne, et par conséquent la force de son courant n'éprouvent ici que des changements peu considérables, elle pourrait être employée avantageusement, à cause de cette propriété, dans les cas où de semblables variations auraient une influence nuisible. La méthode que je décrirai plus tard mérite cependant, à mon avis, la préférence.

et la résistance, d'après la méthode de M. Ohm, pour différentes longueurs du réophore ou fil qui complète le circuit, on trouve très-constamment les valeurs des deux éléments d'autant plus grandes que le fil est pris lui-même plus long. La force électromotrice et la résistance entre les plaques dans le liquide font par conséquent, dans ces chaînes, fonction de la résistance totale, du moins jusqu'à un certain degré.

Dans ce cas réel, tout procédé de mesure devient illusoire; car si dans les formules

$$i = \frac{k}{r+l}, \quad i' = \frac{k}{r+l'},$$

pour différentes valeurs de l et de l', k et r ne sont point constantes, il ne peut plus être question de l'élimination.

A la vérité, les variations des deux valeurs dont je viens de parler sont d'autant moins considérables que la résistance totale est augmentée et que par conséquent la force du courant est affaiblie : aussi Fechner a-t-il pu obtenir des résultats convenables en appliquant la méthode d'Ohm à des piles inconstantes, car il combinait une grande résistance avec une faible force de courant.

Néanmoins, il faut prendre en considération que, quoique de petites variations d'un courant peu intense n'aient pas d'influence remarquable sur la force électromotrice et la résistance entre les plaques dans le liquide; il faut remarquer, dis-je, que ce manque d'influence peut ne se manifester que partiellement aussitôt que l'on a déterminé la faiblesse du courant par l'interposition d'une grande résistance.

Plus l'ensemble de la résistance est grand, plus sera petite l'influence qu'exerce un changement dans k et r sur la force i du courant : il faudra donc apporter d'autant plus d'exactitude à la mesure de cette force, quand on veut déduire les faibles variations de ces éléments.

Il faudra, par exemple, pousser l'exactitude jusqu'à $\frac{1}{1000}$

de la force, si l'on veut s'assurer de $\frac{1}{10}$ de la valeur primitive, supposée = 1, la résistance totale étant représentée par 100. Les mesures de Fechner n'ont cependant pas, à beaucoup près, dans la plupart des cas, cette exactitude qui puisse nous garantir $\frac{1}{1000}$ de la force du courant.

Je ne prétends rien ôter au mérite des recherches intéressantes de Fechner, qui lui ont suffi pour démontrer avec une approximation satisfaisante plusieurs propositions sur le voltaïsme; je me contente de faire remarquer que ces valeurs, fort troublées et fort affaiblies par la polarisation, ne nous apprennent rien sur la grandeur de la force électromotrice d'une combinaison galvanique déterminée. La méthode d'Ohm est donc inapplicable à ce cas particulier.

Après ces éclaircissements, je vais passer à celle des méthodes qui me paraît réunir toutes les conditions désirables. Elle est distinguée de toutes les autres en ce que l'on n'y mesure pas le courant d'une chaîne, mais seulement sa tendance à le produire. J'avais déjà indiqué l'idée de cette méthode dans un travail antérieur, mais je n'étais pas encore parvenu à la réaliser.

Je fis voir alors que le chemin le plus sûr pour arriver à la détermination de la force électromotrice d'une chaîne à effet variable me paraissait être celui-ci : de ne pas laisser parvenir à l'activité le courant d'une telle chaîne, c'est-à-dire de le compenser d'avance par le moyen d'un courant magnéto-électrique, et de mesurer ensuite la force électromotrice de ce dernier.

La réalisation de cette idée échoua d'abord par le manque d'une machine électro-magnétique convenable à cet objet; car elle aurait dû posséder une force suffisante sans le secours d'aucun arrangement multiplicateur, constante en même temps et pouvant être variée à volonté : dispositions qui auraient exigé des aimants d'une très-grande force et une grande rapidité de rotation.

Depuis lors, j'ai été amené à remplacer la machine compensatrice par une combinaison galvanique propre à produire cet équilibre d'une manière peut-être plus avantageuse.

On ne peut pas, à la vérité, obtenir de grandeurs voulues de forces électromotrices au moyen des chaînes constantes dans leur action; mais il y a toujours moyen d'en séparer une partie aliquote quelconque pour obtenir la compensation. Ce moyen se trouve dans la *Théorie des chaînes conjuguées*.

Sous le nom de chaînes conjuguées, j'entends la combinaison galvanique dans laquelle plusieurs chaînes simples sont réunies en une seule, simple elle aussi.

La théorie de cette chaîne n'a été considérée que très-récemment. Ohm et Fechner n'ont considéré, que je sache, que le seul cas où les chaînes partielles sont de même force. Ce cas est le plus simple, et il se réduit à examiner l'influence de la grandeur des plaques. M. Pouillet est le premier qui ait étudié le cas général de l'inégalité entre les chaînes partielles : il a pris quelques mesures et donné des formules dont plus tard Vorsselman de Heer et Henrici ont déduit les conséquences (1). Mais la théorie n'ayant pas été examinée dans toute la généralité qu'elle comporte, la conclusion qui en découle leur a échappé. Qu'il me soit donc permis de la développer ici brièvement.

L'idée fondamentale sur laquelle elle repose s'accorde avec celle qui fait la base de la théorie de la pile. Il est admis que dans la pile les courants produits par chaque chaîne partielle s'ajoutent ou se retranchent suivant leur direction sans se troubler, parce que toutes les autres chaînes font l'office de simples conducteurs par rapport à l'une quelconque d'entre elles.

(1) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXXII, page 281; tome LIII, page 277, et *Bulletin des Sciences physiques et naturelles en Néerlande*, page 319.

Si donc on désigne par k', k'', k''',... les forces électromotrices des chaînes qui composent la pile, par r', r'', r''',... leurs résistances, et par r la résistance du fil conjonctif, les forces des courants partiels seront représentées par

$$\frac{k'}{r + r' + r'' \ldots}, \quad \frac{k''}{r + r' + r'' \ldots}, \text{ etc.}$$

et leur somme

$$\frac{k' + k'' + k''' + \ldots}{r + r' + r'' + \ldots}$$

est l'expression de la force du courant de la pile.

Les expériences de Fechner et de Pouillet ont confirmé cette théorie. Je me suis convaincu moi-même de sa justesse, mais seulement dans le cas de deux chaînes choisies de forces et de conditions très-différentes. L'examen de ce cas très-intéressant n'avait pas encore été entrepris. J'obtins

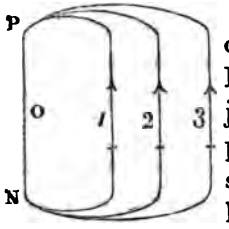
	Force électromotrice.	Résistance.	
D'une chaîne de Grove.....	25,79	5,08	
D'une chaîne de Daniell.....	15,87	13,73	
Les deux réunies en pile me donnèrent	41,66	18,81	d'après la théorie.
	41,62	18,91	" l'expérience.

L'accord de la théorie ne laisse donc rien à désirer (*).

(*) Dans ces observations, la pile était composée comme d'ordinaire, en donnant une même direction au courant. Quand on l'arrange en sens inverse, l'accord de la théorie et de l'expérience n'est plus si satisfaisant, à cause de l'intervention d'une cause perturbatrice secondaire. Les courants n'agissent plus directement l'un sur l'autre; le courant le plus fort réagit indirectement sur lui-même par la raison qu'il agit sur la source du plus faible. Il est facile de voir, en effet, que pour le cas en question, le courant de la chaîne Daniell est surmonté par celui de la chaîne Grove, et que les métaux desquels il dérive sont constitués dans un état opposé à leur état primitif. Le cuivre, dans la solution cuivreuse, devient métal positif, et doit par conséquent s'oxyder, tandis que le zinc se réduit. La force de la plus faible des chaînes s'affaiblit donc, et le courant du système est un peu plus fort que ne le demande la théorie; il croît aussi en intensité, d'autant plus que la réunion subsiste plus longtemps, quoique chaque chaîne présentât une intensité constante peu de moments auparavant.

Remarque. Le raisonnement de M. Poggendorff pourrait, ce semble, se

Dans la théorie des chaînes conjuguées on admet de même que le courant résultant se produit par la superposition des courants partiels et qu'une chaîne quelconque ne trouve dans les restantes que de simples conducteurs.



Soient donc trois chaînes de même direction, 1, 2, 3, réunies en deux points P et N joints ensemble par le fil conjonctif 0. La figure ci-contre pourra représenter la projection horizotale du système. D'après cela, il y a à considérer les grandeurs suivantes :

Dans.....	0	1	2	3
Force électrique.....		k'	k''	k'''
Résistance.....	r	r'	r''	r'''
Force de courant par l'act. de 1	i	i'	i''	i'''
Force de cour. par l'action de 2	i_2	i'_2	i''_2	i'''_2
Force de cour. par l'action de 3	i_3	i'_3	i''_3	i'''_3
Par les actions réunies.....	I	I′	I″	I‴

En considérant le principe cité ci-dessus et les directions des courants partiels, nous aurons pour l'expression des courants totaux dans les branches partielles du système,

$$(A)\qquad \begin{cases} I = i + i_2 + i_3 + \ldots, \\ I' = i' - i'_2 - i'_3 - \ldots, \\ I'' = i''_2 - i'' - i''_3 - \ldots, \\ I''' = i'''_3 - i''' - i'''_2 - \ldots \text{ (*)} \end{cases}$$

Reste à trouver les valeurs des courants partiels : on y par-

---

retourner contre le cas de la réunion dans un même sens, et l'action de la pile devrait être plus forte que les actions de ses composantes, prises en somme. L'excès des données expérimentales alléguées dans le texte, positif quant à la résistance, est au contraire négatif quant à la force électromotrice, et quoique la différence soit peu considérable, elle laisse cependant subsister quelque obscurité. (Trad.)

(*) Il y a erreur typographique dans l'allure, dans l'indice du deuxième terme de l'équation I″ =...

vient au moyen des considérations suivantes, dont l'exactitude est reconnue.

1°. La force d'un courant est la même dans toutes les sections transverses, que ce courant soit partagé en branches ou qu'il ne le soit pas ;

2°. Les forces du courant sont en raison inverse des résistances qu'il éprouve dans les branches : les produits des forces par les résistances c'est-à-dire les forces électromotrices, sont dans un rapport d'égalité.

3°. La force électromotrice totale, égale au produit de la force du courant par la résistance totale, est donc aussi égale à la somme des forces électromotrices qui agissent dans les chaînons partiels du système.

De là, en ne faisant agir que la chaîne n° 1,

$$(1) \qquad i' = i + i'' + i''',$$

$$(2) \qquad ir = i''r'' = i'''r''' = \ldots = h',$$

$$(3) \qquad i'r' + h' = k' \ (*).$$

En posant, pour abréger, l'équation auxiliaire

$$s = \frac{1}{r} + \frac{1}{r'} + \frac{1}{r''} + \ldots,$$

on obtient pour les forces des courants partiels dans les chemins 0, 1, 2, 3, les valeurs

$$i = \frac{k'}{r'sr}, \quad i' = k' \frac{r's - 1}{r'sr'}, \quad i'' = k' \frac{1}{r'sr''}, \quad i''' = k' \frac{1}{r'sr'''}.$$

(* En substituant dans (1) les i', i'', i''',... de (2), on obtient

$$i = h' \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r''} + \frac{1}{r'''} + \ldots \right),$$

d'où résulte d'abord, de la façon la plus simple, que

$$1 : \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{r''} + \frac{1}{r'''} + \ldots \right)$$

est la résistance conjointe des branches 0, 2, 3, avec les résistances respectives de r, r'',..., et en second lieu que h' n'est pas seulement la force électromotrice de ces branches prises chacune à part, mais aussi la force de leur système. Cette dernière, ajoutée à celle qui existe dans la partie non divisée du système, est égale à celle de toute la chaîne. De là résulte l'équation (3).

Pour l'action de la seule chaîne n° 2, on aurait semblablement

$$i_2 = \frac{k''}{r'' sr}, \quad i'_2 = \frac{k''}{r'' sr'}, \quad i''_2 = k'' \frac{r''s-1}{r''sr''}, \quad i'''_2 = \frac{k''}{r''sr'''}.$$

Pour la chaîne n° 3 isolément prise,

$$i_3 = \frac{k'''}{r''' sr}, \quad i'_3 = \frac{k'''}{r''' sr'}, \quad i''_3 = \frac{k'''}{r''' sr''}, \quad i'''_3 = k''' \frac{r'''s-1}{r'''sr'''}.$$

Donc pour les courants totaux dans les branches partielles du système, on aura les forces I, I',... par les expressions

$$(B) \quad \begin{cases} I = \frac{1}{sr}\left(\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''} + \frac{k'''}{r'''} + \ldots\right), \\ I' = \frac{1}{sr'}\left(k' \frac{sr'-1}{r'} - \frac{k''}{r''} - \frac{k''}{r'''} - \ldots\right), \\ I'' = \frac{1}{sr''}\left(k'' \frac{sr''-1}{r''} - \frac{k'}{r'} - \frac{k'''}{r'''} - \ldots\right), \\ I''' = \frac{1}{sr'''}\left(k''' \frac{sr''-1}{r'''} - \frac{k'}{r'} - \frac{k''}{r''} - \ldots\right), \end{cases}$$

qu'on peut mettre sous la forme

$$(C) \quad \begin{cases} I = \frac{1}{sr}\left(\frac{k'}{r} + \frac{k''}{r''} + \ldots\right), \\ I' = \frac{k'}{r'} - \frac{1}{sr'}\left(\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''} + \ldots\right), \\ I'' = \frac{k''}{r''} - \frac{1}{sr''}\left(\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''} + \ldots\right), \\ I''' = \frac{k'''}{r'''} - \frac{1}{sr'''}\left(\frac{k'}{r} + \frac{k''}{r''} + \ldots\right); \end{cases}$$

et puisque

$$\frac{1}{sr'} + \frac{1}{sr''} + \frac{1}{sr'''} + \ldots = 1 - \frac{1}{sr},$$

on obtient

$$(D) \qquad I = I' + I'' + I''' + \ldots \quad (*)$$

(*) On parvient facilement à cette relation par la substitution de l'égalité

$$i' = i + i'' + i''' \ldots,$$

Quant au fil conjonctif o, le système y éprouve une résistance

$$\text{(E)} \qquad R = r + \frac{1}{s - \frac{1}{r}},$$

et une force

$$K = IR,$$

et de là

$$\text{(F)} \qquad K = \frac{1}{s - \frac{1}{r}} \left(\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''} + \ldots \right).$$

(Ces deux valeurs de R et de K s'obtiennent aussi par les équations données tout au commencement de cet article.) (*)

J'ai mis d'abord cette théorie à l'épreuve en déterminant les grandeurs $R - r$ et K, d'un système composé d'une chaîne de Grove avec une de Daniell, et j'ai trouvé

			Par observation,	Par calcul.
$k' = 25{,}79$,	$k'' = 15{,}87$,	K =	22,28	22,68,
$r' = 5{,}08$,	$r'' = 13{,}73$,	$R - r$ =	3,55	3,71,

accord qui peut bien passer pour une preuve de la justesse de cette théorie.

L'application de cette théorie à la détermination de la force électromotrice des chaînes variables se fonde sur les équations (B), et à cet effet on doit n'employer que deux

---

et d'autres analogues

$$i''_2 = i_2 + i'_2 + i'''_2,$$
$$i'''_3 = i_3 + i'_3 + i''_3,$$

dans les équations (A), qu'on ajoute ensuite ensemble.

(*) $$r + l = \frac{i'}{i - i'}(l' - l), \qquad k = \frac{ii'}{i - i'}(l' - l),$$

$$R = \frac{I_1}{I - I_1}(r_1 - r), \qquad K = \frac{II_1}{I - I_1}(r_1 - r).$$

I s'obtient par la première des relations (B), I_1 est cette même grandeur pour une longueur r_1 du fil conjonctif; ce qui naturellement fera changer s en s_1, de manière cependant qu'on ait

$$s - s_1 = \frac{1}{r} - \frac{1}{r_1}.$$

des chaînes 1, 2, 3, par exemple les deux premières. On n'a donc qu'à considérer les équations

$$I = \frac{1}{sr}\left(\frac{k'}{r'} + \frac{k''}{r''}\right),$$
$$I' = \frac{1}{sr'}\left(\frac{k'(sr'-1)}{r'} - \frac{k''}{r''}\right),$$
$$I'' = \frac{1}{sr''}\left(\frac{k''(sr''-1)}{r''} - \frac{k'}{r'}\right).$$

Les deux dernières équations expriment une différence, et puisque rien n'est fixé sur les valeurs des quantités qui y sont contenues, on pourra poser, par exemple, $I'' = 0$. Substituant la valeur de s et faisant les réductions, on trouve

(G) $$k'' = \frac{r}{r+r'}\,k'.$$

Cette valeur de k'', substituée dans les deux premières équations, mène à

(H) $$I' = I = \frac{k'}{r+r'},$$

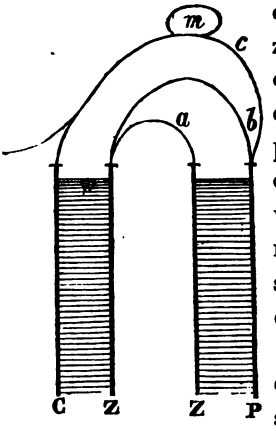
et de là

(L) $$k'' = rI.$$

Dans les équations (G) et (L) on trouve deux moyens pour empêcher complétement la production d'un courant qu'une chaîne tend à exciter, et pour déterminer numériquement la force requise à cet effet, ou du moins pour l'exprimer en parties aliquotes de la force compensatrice, la force électromotrice étant, du reste, quelconque, constante ou inconstante.

Premier procédé.

Qu'on prenne une chaîne constante de grande force, et de préférence une chaîne de Grove, dont on détermine par la méthode de Ohm la force électromotrice k' et la résistance; qu'on l'unisse ensuite avec une chaîne inconstante ordinaire zinc-cuivre de la manière suivante. Le fil a fait



communiquer ensemble les deux zincs ; le fil *b* aboutit du zinc de la chaîne inconstante au platine de la constante ; enfin le fil *c*, faisant partie d'un multiplicateur sensible, complétera le circuit de P au cuivre C, ou en général à la plaque négative de la chaîne variable, sans cependant qu'elle soit tenue en union constante avec elle.

Le fil *a* avec les liquides *w* de la chaîne inconstante fournissent ensemble la résistance r' ; le fil *b* donne la résistance r. Quand on a amené ces deux résistances au juste rapport mutuel, le courant dans C sera nul, et on le reconnaît en ce qu'en fermant *momentanément* la communication, l'aiguille du multiplicateur reste en repos.

Il va sans dire qu'on ne parvient pas du premier coup à trouver ce rapport : on trouve au contraire régulièrement que tantôt le courant inconstant, tantôt le constant l'emporte, suivant que le fil *b* est respectivement trop court ou trop long. Après un ou deux essais, on arrive à la longueur convenable pour ne plus observer de courant dans C ou n'en observer qu'un très-faible.

C'est à ce point qu'il faut arriver pour approcher du rapport exact entre r et r'. On ôte alors le contact entre *c* et C, afin de faire disparaître de nouveau la polarisation que la chaîne inconstante a acquise même pendant les courts instants pendant lesquels le circuit a été fermé, ou, ce qui vaut encore mieux, on retire la plaque négative entièrement hors du liquide, et on la nettoie, si on l'a touchée : après quoi on la remet en place.

Cette manipulation sera rendue encore plus facile si l'on a l'attention de mettre les plaques négatives à l'extérieur de l'appareil. Si la plaque positive de la chaine était aussi at-

taquée, il faudrait lui faire subir une opération semblable.

On arrivera alors en peu d'essais à une exacte compensation; et quand on aura mesuré les longueurs des fils ou la résistance r, la force électromotrice k'' de la chaîne variable sera donnée par l'équation

$$k'' = \frac{r}{r+r'} k'.$$

L'exactitude du résultat dépend :

1°. De l'exactitude et du soin qu'on a apportés à la compensation, qu'on ne découvre que par le moyen d'un multiplicateur très-sensible, et que par l'exclusion de la polarisation effectuée de la manière susdite;

2°. De la constance et de l'exacte connaissance de la force k';

3°. De la détermination rigoureuse des résistances r et r'.

Quant à la résistance r'' de la chaîne inconstante, l'équation (G), qui en est indépendante, montre que l'on peut prendre la longueur du fil c arbitrairement, qu'il en est de même de la grandeur des plaques de cette chaîne. Tout ceci est indifférent, parce que le liquide entre les plaques ne vient ici en jeu que pour faire varier la force électromotrice et que cette action est indépendante des dimensions.

Au contraire, l'exacte connaissance de r et r' est d'une nécessité indispensable : la résistance w du liquide qui baigne les plaques de la chaîne constante, est renfermée dans r'. On pourrait l'y ramener entièrement en faisant communiquer le fil b, non pas avec la plaque zinc de la chaîne inconstante, mais avec celle de la chaîne constante, ce qui le ferait servir à fermer le circuit de cette dernière.

Mais la résistance w de la chaîne de Grove n'est qu'une quantité très-petite, et par conséquent on ne trouverait aussi pour r qu'une valeur analogue : de là résulterait la nécessité d'une extrême exactitude à apporter dans les mesures de r et de r', pour s'assurer de la justesse de celle de k''.

C'est par ce motif que je réunis la plaque platine de la chaîne constante avec la plaque zinc de l'inconstante, ce qui force le fil a à faire partie dans la résistance r', et qu'on peut par conséquent l'agrandir à volonté.

Dans mes recherches a était un fil de maillechort du diamètre de $\frac{1}{6}$ de ligne et d'une longueur de 30 pouces environ.

Il serait avantageux, sous plus d'un rapport, de prendre le fil a assez long pour pouvoir négliger la résistance w entre les plaques de la chaîne constante. On se rendrait par là indépendant des erreurs qu'on peut commettre, et qu'on commet en effet quoi qu'on fasse, dans l'évaluation de cette quantité; mais en revanche on courrait risque de ne plus pouvoir mesurer exactement la longueur du fil b, qu'il faudrait prendre très-considérable.

Pour mesurer le fil b, j'intercale dans un endroit de sa longueur l'instrument que j'ai décrit antérieurement (1) sous le nom d'antitupomètre (Widerstandsmesser). Le modèle dont je me suis servi pour cette recherche n'avait qu'une étendue médiocre, ce qui m'obligea à m'astreindre aux dimensions que j'ai indiquées antérieurement pour le fil a. Malgré ce désavantage, la longueur du fil b est encore telle, que les erreurs de mesure même, pour le cas de petites forces électromotrices k'', n'ont pas d'influence remarquable sur le résultat.

Dans mes expériences, la longueur du fil b, également en maillechort, était d'environ 8 pouces pour $\frac{1}{6}$ de ligne de diamètre pour le cas d'une chaîne zinc-cadmium. La mesure des longueurs prise sans appareil micrométrique pouvant être garantie jusqu'à $\frac{1}{8}$ de ligne, peut donner des résultats satisfaisants.

Au reste, plus le métal associé au zinc est négatif, plus grande aussi devra être la longueur du fil b, qu'il s'agira alors de mesurer avec une exactitude pareille.

---

(1) *Annalen*, tome LII, page 511.

La justesse des principes sur lesquels repose la méthode qu'on vient d'exposer ne permet point le doute. Néanmoins il ne me sembla pas superflu de la soumettre à l'épreuve de l'expérience.

Il est facile de voir qu'on y parviendrait en substituant une chaîne constante à la variable, et en déterminant sa force électromotrice.

Si la méthode de compensation est exacte, on doit arriver à un résultat identique.

J'ai fait trois essais de ce genre à l'aide d'une chaîne de Daniell, en prenant la compensation dans celle de Grove. En voici les résultats.

Première comparaison.

D'après la méthode de Ohm,

Grove... $k' = 25{,}886$, Daniell... $k'' = 15{,}435$;

d'où

$$\frac{k'}{k''} = 1{,}677.$$

D'après la méthode de compensation,

$$r' = 35{,}03, \qquad r = 52{,}68;$$

d'où

$$\frac{r+r'}{r} = 1{,}668.$$

Deuxième comparaison.

$$k' = 24{,}438, \qquad k'' = 15{,}006,$$

d'où

$$\frac{k'}{k''} = 1{,}6285;$$

$$r' = 36{,}16, \qquad r = 59{,}01,$$

d'où

$$\frac{r+r'}{r} = 1{,}6043.$$

Troisième comparaison.

$$k' = 24{,}554, \qquad k'' = 14{,}776,$$

d'où

$$\frac{k'}{k''} = 1{,}6618;$$

$$r' = 35{,}76, \qquad r = 58{,}84,$$

d'où

$$\frac{r + r'}{r} = 1{,}6078.$$

Quoique je sois fortement persuadé que des épreuves réitérées de ce genre puissent conduire à un accord plus grand encore, je regarde néanmoins celui qui a été obtenu comme une garantie suffisante de la certitude de la méthode de compensation.

Second procédé.

On peut obtenir un assez grand nombre de mesures dans l'espace de quelques heures par le procédé que je viens de décrire. Il y aurait cependant à craindre, dans une opération de si longue durée, que la chaîne compensatrice constante ne conservât pas son état normal en toute rigueur. On serait donc obligé, pour lever le doute, de réitérer par intervalles la détermination de sa force électromotrice et de sa résistance, ce qui ne manquerait pas de devenir au moins incommode.

Mais on peut s'épargner la peine de cette épreuve réitérée, sans rien perdre de l'exactitude des résultats, en se basant sur l'équation (L), d'après laquelle

$$k'' = rI,$$

c'est-à-dire que la force électromotrice de la chaîne inconstante dans le cas de compensation est égale au produit de la résistance du fil b et de l'intensité du courant qui le parcourt, cette intensité étant aussi égale à celle représentée par I' et qui parcourt le fil a.

Ainsi, pour obtenir la force électromotrice qu'on cherche, on n'a qu'à intercaler dans le fil b un appareil galvanométrique et l'antitupomètre; on procédera ensuite de la manière susdite, et quand le courant du fil c aura été réduit à 0, on mesurera la longueur du fil b et la force du courant qui y est contenu. Si l'on emploie la boussole des sinus, et que l'on y observe une déviation a de l'aiguille, il vient

$$k'' = r \sin a. \qquad \text{(M)}$$

Une détermination de k'' ne demandant tout au plus qu'un quart d'heure, la chaîne constante n'a donc pas besoin de conserver pendant des heures entières une immutabilité mathématique; le degré de constance que possède une chaîne de Grove bien construite et parvenue à son état fixe est donc très-suffisant.

Les valeurs que les éléments de la chaîne constante possèdent, quand on passe d'une compensation à une autre, n'ont aucune influence sur le nombre obtenu par ce procédé pour la force électromotrice de la chaîne inconstante. Il suffit de les faire entrer réellement en compte, et l'on ne peut s'y méprendre, puisqu'elles entrent implicitement dans l'expression de l'intensité mesurée.

Il était intéressant de comparer ensemble les deux méthodes indiquées par les équations H et I, et de voir jusqu'à quel point leurs résultats sont d'accord. J'ai essayé deux fois cette comparaison avec une chaîne cadmium-zinc plongée dans 16 parties d'eau acidulée par 1 d'acide sulfurique. La chaîne constante de Grove avait déjà souvent été employée, et son acide azotique ne pouvait donner naissance qu'à une faible force électromotrice.

J'ai obtenu les résultats suivants :

Première comparaison.

Grove	$r' = 29{,}25 + 4{,}87,$
$k' = 17{,}995$	$r = 23{,}52,$
$w = 4{,}87$	$a = 18°25';$

d'où

$$k'' = \frac{r}{r + r'} k' = 7{,}343,$$
$$k'' = r \sin a = 7{,}430.$$

Seconde comparaison (une heure après la première).

Grove $r' = 29{,}25 + 5{,}14$,
$k' = 18{,}201$ $r = 23{,}27$,
$w = 5{,}14$ $a = 18°40'$;

d'où

$$k'' = \frac{r}{r + r'} k' = 7{,}346,$$
$$k'' = r \sin a = 7{,}446.$$

La première méthode donne dans les deux cas une valeur un peu plus petite que celle de la seconde; je crois cependant avoir des raisons suffisantes pour la regarder comme une anomalie assez peu considérable en elle-même, et que des recherches plus soignées feront disparaître.

Application du procédé des compensations.

Quoique je n'aie pas encore eu le loisir d'appliquer avec une rigueur satisfaisante les méthodes de compensation à tous les cas qui mériteraient cet examen, je ne puis cependant me refuser d'alléguer une de ces applications, d'autant plus que la recherche de ces méthodes a été entreprise à l'occasion d'un problème qui en a reçu sa solution.

On sait que l'oxygène de l'eau décomposée se porte sur le fer accouplé à du cuivre dans de l'eau acidulée; on sait aussi que la chaîne zinc-cuivre l'emporte sur la chaîne zinc-fer avec laquelle elle est associée en direction inverse. Ces deux faits démontrent que le fer, dans un acide étendu, est un métal plus positif que le cuivre, et qu'associé par conséquent avec du zinc, il développe une force électromotrice plus petite que celle du cuivre.

Néanmoins, Roberts a trouvé que le courant provenant du zinc-fer plongé dans de l'acide étendu est considéra-

blement plus fort que le courant analogue du zinc-cuivre (1), du moins dans les cas de faibles résistances. Je suis parvenu à un résultat semblable, en appliquant la méthode d'Ohm séparément à chacune des chaînes dont je cherchais la force électromotrice (2).

Ce dernier résultat, qui ne peut être évidemment que l'effet d'une polarisation, me fit entreprendre la comparaison des deux chaînes prises dans leur état non altéré, et j'appliquai la première méthode au cas actuel.

La chaîne de Grove servant à la compensation donnait

$k' = 22,882$,

$w = 5,47$ pouces de maillechort de $\frac{1}{6}$ de ligne de diamètre. La résistance du fil a était aussi exprimée par $29^{p},25$, par conséquent r' était $= 29,25 + 5,47 = 34,72$. Les plaques de la chaîne inconstante étaient plongées dans un mélange d'une partie d'acide sulfurique et de 16 parties en poids d'eau.

J'obtins :

	r	$k'' = \frac{r}{r+r'} k'$
Zinc amalgamé-cuivre.....	52,68	13,792
Zinc amalgamé-fer.....	16,59	7,399
Fer-cuivre	12,34	6,000

Une deuxième série de mesures prises quinze jours plus tard, et dans laquelle

$k' = 24,040$, $w = 4,85$, $r' = 29,25 + 4,85 = 34,10$,

l'eau acidulée contenant $\frac{1}{12}$ d'acide sulfurique en poids, me donna :

(1) (2) *Annalen*, tome LIII, page 438 et suivantes.

	r	k''
Zinc amalgamé-cuivre	46,09	13,815
Zinc amalgamé-fer.....	15,29	7,442

Les résultats des deux recherches montrent donc que la force électromotrice du zinc-cuivre est plus grande que celle du zinc-fer, tant que le courant n'a pas fait de parcours, et que l'inversion ne se fait que lorsque la polarisation s'est établie. Cette polarisation est plus forte dans la chaîne du cuivre que dans celle du fer, parce que la résistance est plus faible; de là vient que le courant est plus fort.

Les valeurs numériques trouvées plus haut ne sont pas de la dernière exactitude; il en résulte néanmoins assez clairement que l'influence de k' sur la valeur de k'' est nulle, pourvu que celle-ci ne soit pas variable. Dans un des cas, k' était $= 22{,}882$; dans l'autre, 24,040. Les différences de k'' pour les deux cas séparément pris, étaient au contraire si petites, qu'on pourrait les attribuer aux dilutions différentes de l'acide.

On voit enfin, qu'au moins approximativement, la loi établie par Volta pour les tensions, s'applique aussi aux forces électromotrices, car

$$7{,}399 + 6{,}000 = 13{,}399,$$

c'est-à-dire la force électromotrice du zinc-fer, ajoutée à celle du fer-cuivre, est presque égale à celle du zinc-cuivre. Fechner admet cette loi comme exacte en toute rigueur; mais, puisqu'il ne s'est appuyé que sur des expériences influencées par la polarisation, il me reste le désir de lever le doute par de nouvelles recherches.

En résumant tout ce qui est dit dans cet article sur la

détermination de la force électromotrice des chaînes inconstantes, je crois qu'on partagera avec moi l'avis que cet élément si important, et jusqu'ici presque insaisissable, peut s'exprimer numériquement aussi exactement qu'on pourrait le désirer dans l'état actuel de la science.

Discussion de quelques observations de M. Pelouze *sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallin;*

PAR M. GAY-LUSSAC.

Dans la séance de l'Académie royale des Sciences du 9 janvier dernier, M. Pelouze a lu un *Mémoire sur l'acide hypochloreux, suivi de quelques observations sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé* (1). Je m'associe pleinement aux éloges que mérite cette première partie du Mémoire de M. Pelouze; quant à la seconde, renfermant quelques observations sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé, je demande la permission d'en faire un objet de discussion.

M. Pelouze a reconnu que l'oxyde de mercure, précipité d'une dissolution mercurielle, était attaqué avec violence par le chlore, tandis que l'oxyde obtenu par la calcination du nitrate ou par l'oxydation directe du mercure à l'air, l'était à peine après beaucoup de temps, quoique dans un état de pulvérisation extrême. Il est porté à croire que cette différence d'action est due à deux états différents de l'oxyde de mercure. L'oxyde précipité, ou amorphe, serait seul susceptible d'être décomposé par le chlore, à une température ordinaire ou à une basse température, et

(1) Ce Mémoire est imprimé dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie*, tome XVI, page 43.

l'oxyde cristallisé résisterait dans les mêmes circonstances. Et l'objection qui consisterait en ce que l'oxyde de mercure cristallisé, et surtout sa poussière, donnent avec le chlore une petite quantité d'acide hypochloreux ne semble pas suffisante à M. Pelouze pour faire rejeter l'hypothèse précédente, car il pourrait se faire que cet oxyde contînt la modification amorphe. « Je doute, dit-il, que les chi-» mistes qui répéteront mes expériences, attribuent les » différences que j'ai signalées à une cause purement mé-» canique, comme une plus grande étendue de surfaces » réagissantes dans l'oxyde amorphe. Pour mon compte, je » croirais plutôt que la pulvérisation change la nature » des surfaces, ou met à nu de petites quantités d'oxyde » amorphe cachées dans l'intérieur des cristaux. »

M. Pelouze s'est encore affermi dans son opinion, en se rappelant que M. Wöhler a trouvé des différences considérables dans les points de fusion des mêmes composés, suivant qu'ils étaient amorphes ou cristallisés. Il lui a paru possible à priori, que quelque chose de semblable se manifestât dans les termes de décomposition de l'oxyde de mercure. En effet, il a trouvé que l'oxyde amorphe sur lequel le chlore exerce une action si énergique se décompose par la chaleur bien avant l'oxyde cristallisé. La différence est telle, que si l'on place ces deux oxydes dans le même bain d'alliage, ou, plus commodément, dans la moufle d'un fourneau de coupelle, à une température convenablement ménagée, l'oxyde amorphe disparaît complétement, tandis qu'à peine l'autre a commencé à se décomposer.

« Ainsi il est certain, continue M. Pelouze, que le même » composé, uniquement parce qu'il est amorphe ou cris-» tallisé, cesse de manifester les mêmes réactions sur d'au-» tres corps, et qu'il offre également de grandes différences » dans le terme de sa décomposition par la chaleur. C'est » le plus actif, si je puis m'exprimer ainsi, dans ses réac-

» tions, qui se décompose le premier, et cela n'est pas par-
» ticulier à l'oxyde de mercure. J'ai constaté cette même
» propriété sur le bioxyde de manganèse amorphe et cris-
» tallisé, sur la craie et le spath d'Islande. Toujours le
» composé amorphe se décompose avant le même composé
» en cristaux.

» J'espère que ces expériences sont de nature à appeler
» l'attention des physiciens et des chimistes. Elles prouvent
» combien il est important d'établir une distinction, même
» au point de vue purement chimique, entre des corps qui
» ne diffèrent que par un état particulier d'agrégation. On
» savait bien que certains corps insolubles obtenus par pré-
» cipitation étaient plus aptes à certaines réactions que les
» mêmes corps préparés par la voie sèche; mais on ne
» voyait là que des différences de cohésion, et l'on était
» fort éloigné de penser qu'elles allassent jusqu'à modifier
» aussi profondément les propriétés chimiques.»

L'importance de la question soulevée par M. Pelouze m'a déterminé à rappeler à peu près textuellement ses propres expressions; j'aurais aussi craint, en les rapportant trop mutilées, d'altérer le sens de ses pensées. Maintenant, il me sera plus facile de les mettre en discussion.

J'ai voulu d'abord vérifier les expériences de M. Pelouze sur la décomposition de l'oxyde de mercure amorphe et de l'oxyde cristallisé par la chaleur; car la disparition de l'oxyde amorphe dans la moufle d'un fourneau de coupelle, plus prompte que celle de l'oxyde cristallisé, ne me paraissait point concluante.

J'ai donc soumis à l'action de la chaleur, dans le même bain d'alliage fusible, deux tubes de verre d'un égal diamètre, renfermant des poids égaux, l'un d'un oxyde de mercure bien cristallisé, fait directement par l'air, et l'autre d'oxyde précipité du chloride et bien desséché (1). Les gaz

(1) M. Larivière a bien voulu me seconder dans mes expériences.

étaient conduits dans de petites éprouvettes sur un bain d'eau. La température a été élevée lentement, et néanmoins au même moment, ou à fort peu près, le mercure métallique s'est montré en gouttelettes très-fines sur la paroi supérieure des tubes, et l'oxygène a commencé à se dégager. Chaque fois que le feu a été ralenti, puis ranimé, le dégagement de l'oxygène a cessé ou repris simultanément dans les deux tubes, et ces alternatives ont été répétées beaucoup de fois avec le même résultat. Seulement, la décomposition marchait un peu plus rapidement pour l'oxyde amorphe que pour l'oxyde cristallisé. Mais cette circonstance s'explique aisément, et il suffit d'ailleurs qu'il soit bien constaté qu'à la même température, la décomposition des deux oxydes se manifeste, s'arrête, et reprend aux mêmes instants.

J'ai aussi soumis à l'action de la chaleur du marbre cristallisé et du carbonate de chaux obtenu en dissolvant du même marbre dans l'acide hydrochlorique, et précipitant ensuite par le carbonate de soude. Les deux carbonates étaient placés dans des tubes de porcelaine, l'un touchant l'autre, sur le même fourneau dont la chaleur pouvait être réglée à volonté. Un dégagement d'acide carbonique a commencé à se manifester à la même époque dans les deux tubes, au moment où la température était d'un rouge obscur; mais il était peu abondant et n'a pas tardé à s'arrêter. Je l'ai attribué à l'action de la surface des tubes sur le carbonate de chaux. A une température plus élevée, vers le rouge-cerise, le dégagement d'acide carbonique s'est manifesté de nouveau et dans le même temps pour les deux tubes. Abaissait-on la température en diminuant le courant d'air, le dégagement d'acide carbonique commençait presque aussitôt à se ralentir, puis s'arrêtait entièrement; une absorption rapide avait lieu et l'eau de la cuve sur laquelle étaient reçus les gaz aurait été élevée dans les tubes de porcelaine, si des tubes de sûreté n'y eussent permis à temps la rentrée de l'air. Activait-on alors la combustion en rétablissant le

courant d'air, le dégagement d'acide carbonique ne tardait pas à reprendre son cours et toujours simultanément dans les deux tubes. Ces variations de températures ont été produites maintes fois, et constamment elles ont été accompagnées des mêmes résultats. Je ne pourrais donc m'expliquer comment M. Pelouze a toujours vu le composé amorphe se décomposer bien avant le même composé en cristaux, si notre manière de procéder eût été la même (1). Je ferai remarquer, pour ceux qui répéteront ces expériences, que ce n'est pas au volume ou au poids des produits qu'il faut s'attacher, puisqu'ils peuvent dépendre, toutes choses d'ailleurs égales, des surfaces exposées à l'action de la chaleur, mais bien à la simultanéité de leur apparition, de leur diminution ou de leur cessation. Toutefois, ayant opéré sur des poids égaux de chaque corps et réduit en poudre très-fine le corps cristallisé (2), je n'ai point obtenu de grandes différences dans la marche des produits, soit pour l'oxyde de mercure, soit pour le carbonate de chaux.

C'est assurément l'inaction du chlore sur l'oxyde de mercure cristallisé, et son énergie sur l'oxyde précipité d'une dissolution mercurielle, qui ont fait admettre par M. Pelouze, dans cette combinaison, deux modifications qui auraient échappé jusqu'à présent, quoique assez puissantes pour modifier les affinités. Je m'empresse de dire qu'il en existe de nombreuses, qu'on ne saurait nier; mais plus

---

(1) J'ai appris, depuis, de M. Pelouze lui-même, qu'il avait apprécié la différence de décomposition par la chaleur de l'oxyde de mercure, du carbonate de chaux et de l'oxyde de manganèse, à l'état amorphe et à l'état cristallisé, non par la température à laquelle le même corps aurait pu se décomposer dans chacun de ses états, mais bien par les quantités décomposées, dans le même temps, à la même température.

(2) La pulvérisation pour l'oxyde cristallisé est permise; car M. Pelouze, auquel M. Thenard a demandé, dans la séance de l'Académie du 9 janvier 1843, s'il avait opéré sur du spath d'Islande en cristaux, a répondu formellement qu'il avait eu soin de l'employer en poudre très-fine, de même que l'oxyde de mercure cristallisé.

elles sont mystérieuses pour nous, tant dans leur cause que dans leur influence, et plus nous devons user de circonspection en les faisant intervenir dans les phénomènes chimiques. Pour moi, la différence d'action du chlore sur les deux oxydes de mercure n'est point anomale et j'explique comment je la conçois.

D'abord, et M. Pelouze l'a reconnu lui-même, l'action du chlore sur l'oxyde amorphe et sur l'oxyde cristallisé est absolument la même au milieu de l'eau, au temps près qui est et doit être un peu plus long pour l'oxyde cristallisé que pour l'oxyde amorphe. Or, quel rôle joue ce liquide dans l'expérience? Je n'en vois d'autre que celui de dissolvant; il enlève le chloride de mercure à mesure qu'il se forme sur la surface de l'oxyde et la maintient toujours nette, toujours la même. C'est la circonstance la plus favorable à l'exercice de l'action chimique entre deux corps. En supprimant l'intervention de l'eau, le mode d'action du chlore sur l'oxyde de mercure cristallisé n'en reste pas moins le même; car il se produit encore du chloride de mercure et de l'acide chloreux, quoique en petite quantité. M. Pelouze en convient; mais il explique le résultat en disant qu'il pourrait se faire que l'oxyde cristallisé contînt la modification amorphe, et à l'égard du même oxyde pulvérisé, qui produit un peu plus d'acide chloreux, qu'il croirait plutôt que la pulvérisation change la nature des surfaces ou met à nu de petites quantités d'oxyde amorphe cachées dans l'intérieur des cristaux. Mais c'est là une nouvelle supposition entée sur une première supposition, et l'on n'accordera pas que l'une puisse servir à donner de la consistance à l'autre. Il reste constant, au contraire, que l'action du chlore sur les deux oxydes de mercure est la même, puisque les produits en sont identiques, et qu'il n'y a d'autre différence entre eux que dans le temps qu'ils exigent pour être complets. L'inertie apparente du chlore sur l'oxyde de mercure cristallisé peut être parfaitement com-

parée à celle de l'acide nitrique un peu concentré sur le carbonate de baryte ; s'il est étendu de beaucoup d'eau et que le nitrate de baryte formé à la surface du carbonate puisse se dissoudre, l'action devient alors très-vive, comme entre le chlore et l'oxyde de mercure cristallisé en présence de l'eau. C'est ainsi que le potassium et le sodium ne décomposent si rapidement l'eau que parce que leurs oxydes y sont très-solubles ; que beaucoup de métaux, capables de décomposer seuls l'eau, mais ne produisant que des oxydes insolubles, ne s'y oxydent que très-lentement ; tandis qu'avec le concours des acides qui dissolvent leurs oxydes, la décomposition de l'eau s'effectue avec une grande vitesse (1) ; que des corps éminement oxydables restent en présence d'agents éminemmment oxydants sans en éprouver une altération sensible ; que la combustion du carbone dont le produit est volatil, devient si facile là où celle du bore, corps éminemment plus combustible, est très-difficile et s'arrête dès que la surface du bore est recouverte de la plus mince membrane d'acide borique, etc.

Mais, dira-t-on, pourquoi l'oxyde de mercure précipité ou amorphe est-il attaqué si facilement par le chlore sans l'intervention de l'eau ? Pourquoi le chloride de mercure qui doit se former également à sa surface n'empêche-t-il pas l'action chimique de se propager? Je crois la réponse facile.

Je rappellerai d'abord, d'après l'observation de M. Pelouze, que l'oxyde amorphe, précipité d'une dissolution mercurielle et séché à une température ordinaire, ne donne avec le chlore d'autre produit gazeux que l'acide chloreux, quand on fait en sorte qu'aucune élévation de température ne puisse avoir lieu. Si l'oxyde est projeté dans du chlore sec à une température ordinaire, un vif dégagement de chaleur et de lumière se manifeste, et l'on n'a d'autre produit

(1) Il mérite d'être remarqué qu'aucun métal ne décomposant pas seul l'eau, ne la décompose pas non plus en présence des acides.

gazeux que de l'oxygène. En refroidissant le chlore dans un mélange frigorifique, l'oxygène est remplacé par de l'acide chloreux ; même résultat en mettant en contact avec le chlore de l'oxyde amorphe chauffé auparavant à une température de 300 à 400 degrés; l'oxyde, contracté par la chaleur, est plus lentement attaqué par le chlore, et la température s'en élève d'autant moins.

En opérant à une température ordinaire avec de l'oxyde amorphe non calciné, il est facile d'obtenir constamment de l'acide chloreux sans oxygène, en le mélangeant, avant de l'introduire dans le chlore, avec une certaine quantité de sable ou de sulfate de potasse réduits en poudre. La chaleur dégagée est tempérée par ce mélange et l'action entre les deux corps se propage d'autant plus lentement que la proportion de matière inerte est plus considérable. Avec celle d'environ un tiers du volume de l'oxyde que j'avais employée dans mes expériences peu nombreuses sur l'acide chloreux gazeux, j'obtenais constammment un gaz très-facilement absorbable par l'eau sans résidu sensible, quoique le mélange fût peu intime.

Ainsi, les produits de l'action du chlore sur l'oxyde amorphe du mercure dépendent de la température à laquelle ils se forment; mais cette action finit par s'accomplir ; on peut la modérer, mais non la suspendre entièrement. C'est que l'oxyde précipité est dans un état de division qu'on peut appeler moléculaire, et que le chlore finit par le pénétrer dans toute sa masse.

Il n'en est pas de même pour l'oxyde de mercure cristallisé. Il est en petites masses compactes que la division mécanique ne saurait réduire au même degré de ténuité que l'oxyde précipité. On conçoit alors que l'action du chlore doit être plus lente et conséquemment l'élévation de température moins considérable. Ces circonstances réunies expliquent facilement pourquoi l'action à peine commencée s'arrête aussitôt. Le chloride de mercure formé reste fixé

sur la surface de l'oxyde, et, si mince qu'en soit la couche, elle suffit pour empêcher tout contact entre l'oxyde et le chlore, et suspendre totalement leur action. Il s'est produit de l'acide chloreux et proportionnellement à la quantité et à la division de l'oxyde, quoique toujours en faible proportion; mais cela suffit pour démontrer que l'action du chlore sur l'oxyde cristallisé est absolument de même nature que celle qu'il exerce sur l'oxyde amorphe, et qu'il n'y a d'autre différence que dans la proportion des produits. Qu'on fasse intervenir l'action de l'eau qui dissoudra le chloride de mercure ou une chaleur convenable pour le volatiliser ou seulement le séparer, et aussitôt les résultats seront les mêmes.

On ne saurait donc voir dans la différence d'action du chlore sur les deux oxydes de mercure que le résultat d'une cause purement mécanique et non celui de modifications indéterminées. Je crois que les affinités sont plus énergiques, plus profondes, et ne sauraient être le jeu de propriétés aussi hypothétiques, aussi insaisissables. Une des modifications les plus remarquables qu'on puisse citer est sans contredit celle que nous offre le carbone dans le diamant; elle est évidente, palpable, et il serait difficile pour une même nature de corps de trouver des propriétés physiques plus différentes. Et cependant les affinités propres de la substance chimique du carbone et du diamant restent les mêmes dans ce trouble de modifications. MM. Dumas et Stas ont vu le diamant brûler dans l'oxygène plus facilement que l'anthracite et aussi bien que le carbone ordinaire; et l'on sait depuis longtemps qu'il n'y a pas une expérience avec le carbone qui ne donne en général le même résultat qu'avec le diamant.

Quand on parle de modifications, il y aurait donc deux choses à considérer : l'existence de la modification et son importance dans les phénomènes chimiques. Or, si l'on juge de cette dernière par l'exemple du diamant et par d'autres qu'on pourrait citer, on restera convaincu que

cette importance n'est pas aussi grande qu'on pourrait le penser d'abord, et que des propriétés physiques restent toujours des effets des forces chimiques et ne peuvent les modifier profondément.

Si je me permets ces observations, ce n'est point dans le but de détourner l'attention des modifications qui peuvent se manifester dans les corps, mais seulement de prémunir contre l'existence trop facile qu'on est quelquefois disposé à leur donner, et contre les fausses applications qu'on en fait ou l'importance qu'on leur attribue. J'en citerai un exemple :

Le soufre, exposé à une chaleur croissante, présente diverses apparences qui ne sont pas ordinaires et qu'on a qualifiées de modifications. M. Frankenheim en distingue trois qu'il désigne par les symboles $S\alpha$, $S\beta$, $S\gamma$.

La première modification $S\alpha$ est le soufre au moment de sa fusion qui, d'après M. Frankenheim, a lieu à 112°,2 ; il est alors transparent et presque incolore. C'est cette modification qui donne la cristallisation en octaèdres, quand le soufre se sépare d'un dissolvant.

La seconde modification $S\beta$ prend naissance au-dessus de la fusion du soufre et dure jusqu'à la température de 250 à 260 degrés ; le soufre n'est plus que translucide et sa couleur est devenue d'un jaune foncé. A cette modification appartient la cristallisation prismatique du soufre obtenue par sa fusion.

Enfin, la troisième modification $S\gamma$, admise par M. Frankenheim, a lieu à partir de la température de 250 ou 260 degrés ; le soufre est alors brun, presque solide. Chauffé au delà de cette température, il redevient fluide, paraît presque noir, et entre en ébullition à 420 degrés ; on a alors du $S\gamma$ fondu, presque aussi limpide que l'eau. Entre la température de 250° et celle de 260 degrés, le thermomètre reste quelque temps stationnaire, soit dans sa marche ascendante, soit dans sa marche rétrograde.

Et, comme le soufre peut s'évaporer et se sublimer au-

dessous de 250 degrés, on regarde comme évident que les trois modifications isomériques du soufre ont chacune leur gaz, et que le gaz jaune foncé, qui pèse trois fois plus que le gaz du soufre ne devrait peser d'après le calcul, est le Sγ et non le gaz Sα qui, probablement, est la modification du soufre qui entre dans nos sulfures ordinaires.

M. Berzélius, après avoir rendu compte des conceptions de M. Frankenheim, ajoute : Nous sommes donc maintenant à même de comprendre l'erreur qu'on commettrait en calculant le poids atomique du soufre d'après le poids de Sγ que donne l'expérience, et que le véritable poids du gaz du soufre, calculé au moyen de celui de l'hydrogène sulfuré et de l'acide sulfureux est le seul exact; c'est aussi celui qui est d'accord avec le poids atomique du soufre. Nous trouvons en outre que cette différence entre les deux pyrites de fer qui a tant embarrassé le cristallographe Haüy, doit provenir de ce que l'une d'elles renferme Sα et l'autre Sβ, quoique nous ne puissions pas dire laquelle de ces deux modifications appartient à l'une plutôt qu'à l'autre de ces pyrites. (*Rapport annuel* de M. Berzélius, 1840, page 5.)

Je ne sais si l'on restera bien convaincu de l'existence des trois modifications du soufre et du rôle qu'on leur attribue ; quant à moi, je trouve que des modifications établies sur des nuances de couleur, sur un peu plus ou un peu moins de transparence et de consistance, sont bien vaguement définies, et que la liaison qu'on leur suppose avec des changements de densité dans la vapeur du soufre, ainsi que leur existence dans les pyrites isomériques, reposent sur de bien frêles fondements. Ces modifications et les conséquences qu'on en tire, quoique étayées de l'assentiment du plus grand maître de la science, ne sauraient donc être considérées que comme d'hypothétiques conjectures, touchant de trop près aux qualités occultes. Elles seraient d'ailleurs d'une application bien stérile, puisqu'elles lais-

seraient inexpliquées les mêmes anomalies à l'égard de la densité des vapeurs de l'arsenic et du phosphore, que celle que présente le soufre.

M. Pelouze a donné dans son Mémoire une table de la solubilité du chlore dans l'eau à diverses températures. Il a remarqué que la solubilité atteignait son maximum entre 9 et 10 degrés et que c'était aussi à cette même température que se détruisait l'hydrate de chlore. En prenant le volume de l'eau pour unité, M. Pelouze a trouvé qu'elle en prenait

	vol.		vol.
à 0 degré.....	1,75	à	1,80
9 degrés.....	2,70		2,75
10.....	2,70		2,75
12.....	2,50		2,60
14.....	2,45		2,50
30.....	2,00		2,10
40.....	1,55		1,60
50.....	1,15		1,20
70.....	0,60		0,65

Je me suis occupé précisément du même objet dans mon Mémoire sur la cohésion ; mais, me proposant de traiter en particulier de la solubilité de quelques gaz, je n'ai cité pour celle du chlore que le maximum qu'elle présente à la température d'environ 8 degrés. Voici les résultats que je trouve dans mes notes. Un volume d'eau prend à

	vol.	
0 degré.....	1,43	de chlore supposé mesuré à 0 degré et $0^{m},76$.
3 degrés.....	1,52	
6,5.....	2,08	
7.....	2,17	
8.....	3,04	
10.....	3,00	
17.....	2,37	
35.....	1,61	
50.....	1,19	
70.....	0,71	
100.....	0,15	

Je reviendrai sur cette solubilité du chlore qui n'est que la solubilité apparente et non la vraie. Celle-ci s'obtient

en multipliant la première par $\frac{P}{f}$; P étant la pression atmosphérique et f la force élastique de la vapeur aqueuse correspondant à chaque température. Ainsi, la solubilité apparente du chlore à 70 degrés étant $0^{vol.},71$, la solubilité vraie serait $0^{vol.},71 \times \frac{0^{m},7600}{0^{m},2291} = 2^{vol.},355$. Cette observation s'applique à la solubilité de tous les fluides élastiques.

Extrait d'une Lettre de M. AGASSIZ *à* M. de Humboldt, *sur les glaciers* (19 *novembre* 1842).

J'ai vu par le compte rendu des observations de M. Forbes sur les glaciers, qu'il a laissé la plupart des questions qui s'y rattachent bien loin du point où je les ai amenées cette année. C'est ainsi qu'il a entièrement méconnu la stratification, et qu'il en confond partout les indications avec les accidents variés des bandes bleues. Les coupes ne donnent qu'une espèce de lignes de séparation dans la masse, tandis qu'il y en a deux systèmes qui s'entre-croisent. Il résulte de cette première méprise une impossibilité absolue pour lui de lier les phénomènes des hautes régions avec ceux du glacier proprement dit; aussi ne trouve-t-on pas un mot sur ce point important dans les remarques qu'il a publiées. La plupart de ses autres observations sont tout aussi incomplètes; ses données sur le mouvement général du glacier ne reposent que sur des faits observés pendant les mois d'été, tandis que j'ai des chiffres du mouvement annuel d'une série de points sur toute la longueur du glacier qui offrent des résultats diamétralement opposés à ceux de M. Forbes; ainsi, j'ai trouvé l'avancement d'un bloc

à 3077 pieds du rocher de l'Abschwung, de 274 pieds; celui d'un second bloc plus bas,

à 5176 pieds du rocher de l'Abschwung, de 291 pieds; celui d'un troisième plus bas,

à 13950 pieds du rocher de l'Abschwung, de 219 pieds; celui d'un quatrième plus bas,

à 21970 pieds du rocher de l'Abschwung, de 168 pieds; celui d'un cinquième enfin,

à 24470 pieds du rocher de l'Abschwung, de 265 pieds,

tandis que M. Forbes affirme que la partie inférieure des glaciers se meut plus rapidement que la partie supérieure, dans la propor-

tion de 3 à 5. J'ai pris des mesures pour pouvoir constater le mouvement particulier de chaque saison dans différents points : en attendant que je puisse répéter ces mesures, il n'est pas sans importance de faire remarquer que mes trois blocs supérieurs se trouvent sur la partie la plus uniforme et la moins inclinée du glacier de l'Aar, tandis que le quatrième, qui a le moins avancé, est sur la plus forte pente de son cours; le cinquième, enfin, est près de son extrémité, dans un endroit très-crevassé, où le fond est creusé de grands et nombreux vides.

M. Forbes prétend, en outre, que le mouvement diurne paraît plus considérable que le mouvement nocturne; vous vous souvenez sans doute que j'ai observé le contraire. Cette différence provient probablement de la différence dans les heures de nos observations. M. Forbes observait à 6 heures du matin et à 6 heures du soir, tandis que mes observations ont été faites à 7 heures du matin et à 7 heures du soir. Ce n'est pas sans intention que j'ai choisi ces heures. Le matin les nombreux filets d'eau ne se mettant à courir que vers les 7 heures, j'ai envisagé que ce moment seulement était le commencement du jour pour les glaciers; le soir l'eau tarit peu à peu après le coucher du soleil, et continue souvent à couler encore fort tard dans la nuit, malgré le froid du soir.

Il résulte de là que M. Forbes, en choisissant pour ses observations les heures de 6 heures, le soir et le matin, a soustrait à la nuit l'heure qui est peut-être celle du plus grand mouvement, pour y comprendre une heure de jour de plus. J'ai en effet tout lieu de croire que, si l'eau qui pénètre dans l'intérieur du glacier est la cause déterminante du mouvement, c'est le matin qu'il doit être le plus prononcé. Je me représente les choses de la manière suivante : Pendant l'hiver le glacier est à une température inférieure à zéro; mes observations ont au moins démontré ce fait dans certaines limites. Lorsqu'au printemps il se forme ou qu'il tombe de l'eau à la surface plus ou moins désagrégée du glacier, cette eau y pénètre et tend à ramener la glace à zéro; aussi longtemps qu'il coule de l'eau à sa surface, cette eau cherche donc à se mettre en équilibre de température avec le glacier, et il arrive de deux choses l'une : ou elle fond la glace, si elle est au-dessus de zéro, ou elle se gèle quand elle s'infiltre dans la partie du glacier dont la température est encore au-dessous de zéro. Voilà pourquoi cette année, qui a été très-chaude, j'ai toujours trouvé zéro dans le glacier, même à 200 pieds; tandis qu'en 1841, dont l'été a commencé plus tard que cette année, la glace n'ayant été ramenée à zéro que jusqu'à une centaine de pieds, j'ai souvent trouvé mes instrument gelés à cette profondeur et même avant. Les alternances de temp rature du jour et de la nuit doivent produire des effets semblab dans des limites plus étroites. L'eau coulant continuellement jour, doit tendre à ramener à zéro les zones de plus en plus p

fondes du glacier, tandis que lorsqu'elle cesse de couler, une partie de celle qui a pénétré dans la partie de sa masse encore inférieure à zéro doit se congeler, et cet effet se prolonger sur l'eau arrêtée dans les fissures capillaires, jusqu'à ce que le lendemain les courants d'eau reprennent leur activité. Je serais maintenant porté à croire que j'ai même pris le commencement du jour du glacier à une heure trop matinale, et que les effets de la nuit, c'est-à-dire d'un excès de gel, au lieu d'un excès de fonte, se prolongent encore plus tard. Ce n'est point à dire qu'une partie de l'eau qui pénètre dans les canaux les plus menus du glacier ne se gèle également de jour, à certaines profondeurs de sa masse, et n'occasionne le mouvement diurne; je crois seulement que l'accélération du mouvement nocturne est dû aux circonstances qui font que le gel l'emporte sur la fonte, et, d'après les faits que j'ai recueillis sur le mouvement du glacier, c'est avec le ralentissement des courants d'eau dans les niveaux où la glace n'est pas encore ramenée à zéro par le dégel de la surface, c'est-à-dire lorsqu'il y a possibilité qu'une partie de cette eau se congèle et se dilate, que ces circonstances existent. Vous le voyez, ces phénomènes sont bien difficiles à analyser, et il importe de multiplier à l'infini les observations, pour arriver à une solution définitive de toutes ces difficultés. Maintenant que les mesures sont prises pour pouvoir continuer ces observations, il serait déplorable qu'elles fussent interrompues. Pour ma part, je voudrais pouvoir envoyer M. Wild prochainement mesurer tous nos signaux, puis les faire mesurer de nouveau au printemps, pour constater l'immobilité du glacier pendant l'hiver, sur laquelle M. Forbes élève de nouveau des doutes. Je désirerais aussi pouvoir publier les observations de cette année d'une manière convenable et à temps, afin d'engager le plus de personnes possible à faire des observations l'année prochaine. Desor pourrait soigner la rédaction de mes Notes, en sorte que ce travail ne me détournerait point de mes recherches sur les poissons fossiles. Vous verrez même prochainement les résultats curieux auxquels je suis arrivé en examinant ceux que M. Murchison a rapportés de Russie, et sur lesquels je viens de lui adresser un rapport.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JANVIER 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL.	VENTS.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	A MIDI.
1	762,70	+ 5,2		762,63	+ 5,9		762,61	+ 5,5		762,39	+ 1,4		+ 6,1	+ 4,2	Très-nuageux.....	N. O.
2	757,99	+ 2,0		757,52	+ 4,0		757,24	+ 4,3		758,65	+ 0,6		+ 4,3	— 1,0	Très-nuageux.....	N. O.
3	762,68	+ 0,2		762,91	+ 2,6		763,44	+ 3,7		765,36	— 0,2		+ 3,9	— 1,3	Beau.....	N. O.
4	763,39	— 0,8		761,35	+ 1,3		758,95	+ 1,3		760,38	+ 2,8		+ 3,0	— 0,3	Couvert.....	S.
5	759,05	+ 3,3		755,94	+ 3,8		752,34	+ 1,3		756,99	+ 2,5		+ 3,7	+ 0,9	Couvert.....	S. O.
6	761,10	+ 2,1		760,62	+ 4,8		760,94	+ 4,0		762,28	+ 3,0		+ 5,0	+ 0,8	Beau.....	O. N. O.
7	759,87	+ 6,4		759,11	+ 8,4		757,84	+ 7,4		755,53	+ 9,7		+10,0	+ 1,8	Quelques éclaircies...	O. S. O.
8	748,16	+ 9,2		745,41	+ 8,6		745,79	+ 5,3		745,14	+ 3,1		+ 9,1	+ 8,4	Pluie.....	O. S. O.
9	750,47	+ 0,4		752,46	+ 2,5		753,21	+ 3,6		750,20	+ 3,5		+ 4,0	— 0,6	Beau.....	N. O.
10	734,71	+ 8,4		736,62	+ 5,1		739,62	+ 6,6		741,03	+ 4,3		+ 7,0	+ 2,9	Couvert.....	O.
11	739,12	+ 5,1		738,52	+ 6,7		736,76	+ 7,0		730,73	+ 7,4		+ 7,6	+ 3,4	Couvert.....	O. S. O.
12	727,76	+ 6,2		728,69	+ 6,9		730,24	+ 6,8		733,84	+ 3,1		+ 7,4	+ 5,6	Très-nuageux.....	S. O.
13	730,76	+ 4,4		729,43	+ 8,8		729,54	+ 7,3		734,35	+ 4,6		+ 9,5	+ 0,8	Nuageux.....	S. fort.
14	740,88	+ 2,1		741,47	+ 4,6		736,01	+ 4,6		738,00	+ 5,3		+ 4,9	+ 1,1	Couvert.....	S. O. fort.
15	734,24	+ 2,9		730,87	+ 5,1		731,35	+ 5,0		734,20	+ 0,9		+ 5,7	+ 1,0	Couvert.....	O. S. O.
16	743,03	+ 1,0		743,83	+ 1,4		744,36	+ 4,7		753,08	+ 1,4		+ 4,6	— 1,2	Neige.....	O.
17	762,46	+ 2,6		765,80	+ 4,5		764,71	+ 3,6		766,41	+ 3,5		+ 5,5	+ 0,8	Vaporeux.....	N. O.
18	768,30	+ 3,1		768,92	+ 6,5		769,12	+ 6,8		770,61	+ 4,5		+ 7,1	+ 1,8	Couvert.....	O. N. O.
19	770,88	+ 1,3		769,93	+ 3,5		768,58	+ 4,9		767,87	+ 1,5		+ 4,8	+ 0,9	Beau.....	N. E.
20	764,06	+ 0,8		762,02	+ 3,1		760,78	+ 4,1		760,59	— 0,6		+ 4,2	— 0,4	Beau.....	E. N. E.
21	760,52	— 0,2		760,47	+ 3,9		759,98	+ 6,1		761,00	+ 1,7		+ 6,5	— 2,9	Beau.....	S. E.
22	760,88	— 2,0		760,38	+ 1,1		759,95	+ 2,4		761,65	— 0,6		+ 2,2	— 3,1	Brouillard.....	S. E.
23	762,19	— 0,7		761,99	+ 0,1		761,16	+ 0,4		760,81	0,0		+ 0,8	— 0,9	Couvert.....	S. S. E.
24	759,18	+ 0,3		758,63	+ 1,6		757,49	+ 2,8		757,60	+ 2,6		+ 2,8	— 0,8	Couvert.....	S. S. E.
25	760,57	+ 4,1		761,25	+ 5,2		761,70	+ 7,8		763,32	+ 6,3		+ 7,5	0,0	Couvert.....	S.
26	763,62	+ 5,6		762,96	+ 7,2		762,21	+ 8,0		762,94	+ 8,4		+ 8,3	+ 4,4	Couvert.....	S. S. O.
27	761,93	+ 9,4		761,53	+10,8		760,57	+11,4		760,98	+11,2		+12,0	+ 8,1	Couvert.....	S. O.
28	758,92	+12,0		758,20	+12,7		756,45	+13,8		757,44	+12,3		+13,9	+10,3	Couvert.....	S. O.
29	759,83	+10,6		759,55	+12,1		759,17	+12,9		758,49	+12,6		+13,0	+ 9,8	Couvert.....	O.
30	757,33	+ 9,6		756,56	+11,4		756,06	+11,4		757,75	+10,9		+11,8	+ 9,1	Couvert.....	O. S. O.
31	760,16	+ 8,4		760,97	+11,3		759,30	+11,1		759,84	+ 9,1		+11,6	+ 6,9	Couvert.....	O. S. O.
1	756,01	+ 3,6		755,46	+ 4,7		755,20	+ 4,3		755,79	+ 3,1		+ 5,6	+ 1,6	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	748,15	+ 2,9		747,75	+ 5,1		747,14	+ 5,7		748,47	+ 3,2		+ 6,1	+ 1,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,575
3	760,47	+ 5,2		760,23	+ 7,0		759,46	+ 8,0		760,17	+ 6,8		+ 8,2	+ 3,7	... Moy. du 21 au 31	Terr. 6,417
	755,06	+ 4,0		754,66	+ 5,6		754,11	+ 6,1		754,98	+ 4,4		+ 6,7	+ 2,3	... Moyenne du mois.....	+ 4,5

Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés;

PAR M. CHARLES GERHARDT.

A part quelques cas particuliers où les réactions chimiques introduisent dans les matières organiques des éléments étrangers, comme le chlore, le brome, les métaux, et où les produits peuvent de nouveau être ramenés à leurs *types primitifs*, on peut dire que les procédés du chimiste sont des combustions successives. Les métamorphoses nombreuses qu'il fait parcourir aux substances avant de les brûler complétement, ne résultent elles-mêmes que de combustions presque insensibles, où ces substances sont peu à peu dépouillées de leur carbone à l'état d'acide carbonique, de leur hydrogène à l'état d'eau, de leur azote à l'état d'azote gazeux ou plutôt d'ammoniaque.

Si l'on considère les équivalents généralement adoptés pour ces trois produits de décomposition, il semble que les rapports dans lesquels ils se forment doivent toujours pouvoir s'exprimer par

$C^2O^2 = 275$ pour l'acide carbonique,
$H^2O = 112{,}5$ pour l'eau,
$Az^2H^6 = 193{,}75$ pour l'ammoniaque.

ou par leur multiple.

Mais l'expérience n'est pas d'accord avec cette théorie, du moins pour ce qui concerne l'acide carbonique et l'eau; et si l'on analyse avec soin les réactions des séries les mieux étudiées, on remarque que ces deux produits sont représentés par des nombres entièrement différents.

Voici, pour fixer les idées, quelques exemples de décompositions où il s'élimine de l'*acide carbonique*:

Formation du benzène par l'acide benzoïque (Mitscherlich, Péligot):

$$C^{28}H^{12}O^4 = C^4O^4 + C^{24}H^{12}.$$

Du benzène par l'acide naphtalique (Marignac) :

$$C^{22}H^{12}O^4 = 2C^4O^4 + C^{14}H^8.$$

Du cumène par l'acide cuminique (Cahours et G.) :

$$C^{20}H^{24}O^4 = C^4O^4 + C^{16}H^{24}.$$

Du cinnamène par l'acide cinnamique (Cahours et G.) :

$$C^{18}H^{16}O^4 = C^4O^4 + C^{14}H^8.$$

De l'anisol par l'acide anisique (Cahours) :

$$C^{16}H^{14}O^6 = C^4O^4 + C^{12}H^{14}O^2$$

Du phénol par l'acide salicylique (G.) :

$$C^{14}H^{12}O^6 = C^4O^4 + C^{14}H^{12}O^2.$$

Du gaz des marais par l'acide acétique :

$$C^4H^4O^4 = C^4O^4 + C^4H^4 \text{ (Dumas et Stas, Persoz).}$$

De l'acide pyrotartrique par l'acide tartrique :

$$C^{10}H^{12}O^{12} = C^4O^4 + H^4O^2 + C^{12}H^4O^6.$$

De l'allantoïne par l'acide urique (Wöhler et Liebig) :

$$C^{20}H^8Az^8O^6 + O^2 + H^4O^2 = C^4O^4 + C^{16}H^{12}Az^8O^8.$$

De l'acide coménique par l'acide coménique :

$$C^{24}H^8O^{14} = C^4O^4 + C^{24}H^8O^{10}.$$

De l'acide pyroméconique par l'acide méconique :

$$C^{22}H^8O^{14} = 2C^4O^4 + C^{30}H^8O^6.$$

De l'acide itaconique par l'acide citrique :

$$C^{24}H^{16}O^{14} = C^4O^4 + H^4O^2 + C^{20}H^{12}O^6.$$

De l'acide pyroméconique (pyromucique) par l'acide mucique :

$$C^{24}H^{20}O^{16} = C^4O^4 + 3H^4O^2 + C^{20}H^8O^6.$$

De l'aniline par l'acide anthranilique (Fritsche) :

$$C^{14}H^{14}Az^2O^4 = C^4O^4 + C^{14}H^{14}Az^2.$$

De l'acide valérianique par le valérol :

$$C^{24}H^{20}O^8 + 3H^4O^2 = C^4O^4 + H^{12} + C^{20}H^{20}O^4 \text{ (G.).}$$

De l'alcool par le sucre de raisin :

$$C^{44}H^{44}O^{24} = 4C^4O^4 + 4C^4H^{12}O^2.$$

De l'orcine par la lécanorine (Schuncke) :

$$C^{16}H^{16}O^4 = C^4O^4 + C^{12}H^{16}O^4.$$

De l'acide salicylique par la coumarine (Delalande) :

$$C^{18}H^{12}O^4 + 5H^4O^2 = 2C^4O^4 + 5H^4 + C^{18}H^{12}O^4.$$

De l'acide anthranilique par l'acide isatique :

$$C^{14}H^{14}Az^2O^4 + H^4O^2 = C^4O^4 + H^4 + C^{14}H^{14}Az^2O^4.$$

Jamais on ne voit, dans la décomposition d'une substance organique, se séparer C^2O^2, C^6O^6, $C^{10}O^{10}$; ce fait est général, et il n'y a, à ma connaissance, aucune exception bien constatée à cet égard. La proportion de l'acide carbonique éliminé ou fixé dans les réactions est toujours représentée par

$$C^4O^4 = 550,$$

ou par un multiple de cette quantité. La formation de la benzone, de l'acétone et de plusieurs autres substances, semble faire exception à cette règle ; mais nous verrons tout à l'heure que cette exception n'est qu'apparente.

Il est cependant un corps dont la composition, telle que les chimistes la représentent, est contraire au principe que nous venons d'énoncer : c'est l'éther carbonique $=C^2O^2, C^8H^{10}O$. Si la densité de la vapeur de ce corps n'eût pas été prise, nous ne saurions vraiment nous rendre compte de cette anomalie; mais rappelons-nous que cette formule correspond à 2 volumes de vapeur, tandis que celle de tous les éthers composés, l'éther oxalique excepté (1), exprime 4 volumes de vapeur.

Or, tous les faits que la science possède s'accordent à faire admettre que l'*acide carbonique* et l'*acide oxalique* (2) sont des acides bibasiques, de sorte que l'équivalent

De l'acide carbonique gazeux serait....	C^4O^4
Et de l'acide oxalique sec.....	$C^4H^4O^4$

(1) Ainsi que l'éther sulfurique du méthylène.

(2) J'y comprends aussi l'acide sulfurique.

Conséquemment il faut doubler la formule de l'éther carbonique, ainsi que celle de l'éther oxalique, de manière qu'elle corresponde à 4 volumes de vapeur comme celle de tous les éthers composés.

Il est du reste un autre fait qui prouve bien que l'acide oxalique n'a pas une formule aussi simple qu'on l'admet généralement. On sait que les acides renfermant 4 atomes d'oxygène dans leur équivalent (acides formique, acétique, benzoïque, cuminique, cinnamique, etc.) sont tous volatils sans décomposition; à mesure que l'oxygène y augmente, leur volatilité décroît si bien que les acides à 10, à 12 at. d'oxygène et au-dessus sont fixes, et se dédoublent par la distillation sèche, en acide carbonique (quelquefois aussi en eau) et en un acide pyrogéné. Si l'équivalent de l'acide oxalique était $C^4H^2O^4 = C^4O^3, H^2O$, on ne concevrait pas pourquoi il n'est pas entièrement volatil sans décomposition, tandis que d'autres acides, ayant le même nombre d'oxygène, mais bien plus de charbon et d'hydrogène, résistent parfaitement à l'action de la chaleur.

A mon sens, l'acide oxalique est plus complexe que l'acide formique, et rien ne le prouve mieux que la décomposition éprouvée par ces deux acides sous l'influence de l'acide sulfurique concentré :

$C^4H^4O^4$ donne alors $C^4O^4 + C^4O^2 + H^4O^2$
et $C^4H^4O^4$ donne $C^4O^2 + H^4O^2$,

c'est-à-dire l'acide oxalique se dédouble en 4 vol. d'acide carbonique, 4 vol. d'oxyde de carbone et 4 vol. d'eau; l'acide formique fournit absolument les mêmes produits *moins l'acide carbonique*. Ajoutons à cela que l'acide oxalique se décompose lui-même en acide formique par la chaleur, c'est même le meilleur moyen de préparer ce dernier; on sait que l'emploi du sucre ou de la fécule nécessite de grands appareils et ne donne jamais un produit bien pur. J'emploie de l'acide oxalique que je mélange intimement avec du sable très-fin, et je soumets le tout à la distillation dans une

cornue de verre; l'opération n'a presque pas besoin d'être surveillée, et le produit est fort concentré; on n'a qu'à le distiller une seule fois pour le dépouiller de l'acide oxalique qui n'aurait pas été décomposé. Les gaz qui se dégagent pendant l'opération consistent en acide carbonique et en oxyde de carbone; mais leurs proportions ne sont pas constantes, et il paraît que ce dernier provient de la décomposition de l'acide formique lui-même.

Non-seulement l'équivalent de l'acide carbonique serait donc, d'après cela, C^4O^4, et conséquemment celui de l'oxyde de carbone C^4O^2, mais, par la même raison, celui du carbone serait $C^4 = 150$, O étant égal à 100. Nous verrons même tout à l'heure que, d'après la notation généralement reçue, l'équivalent de l'oxygène est $O^2 = 200$, l'équivalent de l'hydrogène étant 12,5, de sorte que les formules C^4O^4 et C^4O^2 se traduiraient ainsi en équivalents :

		Poids de H = 12,5.
Oxyde de carbone.....	CO	350
Acide carbonique.....	CO^2	550

Je ferai remarquer que M. Regnault (1) est arrivé à des conclusions semblables pour le carbone, en se basant sur d'autres considérations.

On sait, par les expériences de M. Kane, que l'équivalent de l'acétone s'exprime par

$$C^{12}H^{12}O^2 = 4 \text{ volumes de vapeur.}$$

MM. Dumas et Stas ont observé que ce corps régénère de l'acide acétique sous l'influence de l'acide chromique; il est donc évident que si l'acétone était

$$C^4H^4O,$$

c'est-à-dire moins carboné que l'acide acétique $C^8H^8O^4$, on ne concevrait pas qu'une combustion pût se transformer en un corps *moins brûlé* que cet acide. Cette réaction est, ce

(1) *Recherches sur la chaleur spécifique des corps simples et composés*, Ann. de Chimie et de Physique, tome LXXIII, page 71.

me semble, une des meilleures preuves en faveur de l'équivalent $C^{12}H^{12}O^2$, et démontre que l'acétone se forme de la manière suivante :

$$2C^4H^4O^4 = C^4O^4 + H^4O^2 + C^{12}H^{12}O^2.$$

La formation de l'acétone rentre donc dans les cas précédents. Il en est de même de la benzone que les agents oxygénants transforment, sans aucun doute, en acide benzoïque.

Ces *complications apparentes* où une substance donne, par la combustion, un produit *plus carburé* qu'elle-même, sont assez fréquentes en chimie organique; la formation de la naphtaline (C^{40}) par le benzoate de chaux (C^{28}) est encore un exemple de ce genre. Mais il faut toujours se rappeler, pour bien saisir la constitution de ces produits, qu'ils résultent de la décomposition de plusieurs équivalents d'une même substance, et que ce n'est que notre notation imparfaite qui les fait paraître plus complexes. L'acétone résulte de la décomposition de 2 équivalents d'acide acétique; mais, bien qu'en somme elle renferme C^{12} et l'acide acétique seulement C^8, il est clair que cela ne lui assigne pas une place plus élevée dans l'échelle des substances organiques. Peut-être un jour, quand on sera plus avancé sur la constitution intime des corps, faudra-t-il représenter l'acétone par $C^8H^8 + C^4H^4O^2$, ou par toute autre formule rationnelle qui indique qu'elle se compose de deux parties distinctes, dont l'une renferme encore le carbone et l'hydrogène provenant d'un équivalent d'acide acétique et pouvant régénérer de l'acide acétique, et dont l'autre contient le résidu d'un autre équivalent d'acide acétique et que nos moyens chimiques ne peuvent plus transformer en cet acide.

La même chose doit se dire de la benzone et de la naphtaline. Remarquons bien que M. Marignac a converti l'acide naphtalique en benzène, en éliminant $2C^4O^4$; il est à prévoir que ce même acide naphtalique donnera de l'acide benzoïque (matière première d'où résulte la naphtaline),

si, au lieu d'éliminer $2C^4O^4$, on n'enlève que C^4O^4; peut-être réussira-t-on, au moyen de la potasse, à une température un peu élevée.

Passons aux réactions où interviennent les éléments de l'*eau :*

Le sulfate de carbyle (cristaux de Magnus) se transforme en acide éthionique en fixant H^4O^2 :

$$C^4H^4, 4SO^3 + H^4O^2 = C^4H^{12}O^2, 4SO^3.$$

L'acide éthionique bouilli avec de l'eau s'empare de H^4O^2, qui forme de l'acide sulfurique avec la moitié des éléments de ce corps renfermés dans l'acide éthionique (Magnus) :

$$C^4H^{12}O^2, 4SO^3 + H^4O^2 = C^4H^{12}O^2, 2SO^3 + H^4O^2, 2SO^3.$$

L'oxalate d'ammoniaque acide se transforme en acide oxamique en éliminant H^4O^2 (Balard) :

$$C^4H^4O^4, Az^2H^6 = C^4H^4O^4.Az^2H^3 + H^4O^2.$$

L'oxalate d'ammoniaque neutre se transforme en oxamide en éliminant $2H^4O^2$ (Dumas) :

$$C^4H^4O^4, 2Az^2H^6 = C^4H^4O^4.2Az^2H^3 + 2H^4O^2.$$

L'acide parabanique se transforme en acide oxalurique en fixant H^4O^2 (Wöhler et Liebig) :

$$C^{12}Az^4H^4O^6 + H^4O^2 = C^{12}Az^4H^6O^6.$$

L'acide lactique sirupeux devient acide lactique concret en éliminant H^4O^2 :

$$C^{12}H^{12}O^6 = C^{12}H^8O^4 + H^4O^2.$$

La glycérine se convertit en acide acétique et en acide formique avec le concours de H^4O^2 (Dumas et Stas) :

$$C^{12}H^{16}O^6 + H^4O^2 = C^4H^4O^4 + C^2H^2O^4 + H^4.$$

L'acide tartrique devient acide tartrique soi-disant anhydre en éliminant H^4O^2 :

$$C^{16}H^{12}O^{12} = C^{16}H^8O^{10} + H^4O^2.$$

L'acide malique devient acide maléique (fumarique) en éliminant H^4O^2 :

$$C^{16}H^{12}O^{10} = C^{16}H^4O^8 + H^4O^4.$$

L'acide succinique devient acide succinique soi-disant anhydre en éliminant H^4O^2 :

$$C^{16}H^{12}O^8 = C^{16}H^4O^6 + H^4O^2.$$

L'acide succinique anhydre chauffé dans l'ammoniaque gazeuse perd O^2, qui se combine avec H^4 de l'ammoniaque, pour se séparer à l'état de H^4O^2 :

$$C^{16}H^4O^6 + Az^2H^6 = C^{16}H^4O^4.\,Az^2H^2 + H^4O^2.$$

L'acide citrique se transforme en acide aconitique en éliminant H^4O^2 :

$$C^{24}H^{16}O^{14} = C^{24}H^{12}O^{12} + H^4O^2.$$

L'acide itaconique devient acide citraconique en éliminant H^4O^2 :

$$C^{20}H^{12}O^8 = C^{20}H^4O^6 + H^4O^2.$$

L'acide mucique se convertit en acide pyromucique (pyroméconique) en perdant les éléments de C^4O^4 et de $3H^4O^2$:

$$C^{24}H^{20}O^{16} = C^{20}H^4O^6 + C^4O^4 + 3H^4O^2.$$

L'isatine devient acide isatique en fixant H^4O^2 :

$$C^{16}H^{10}Az^2O^4 + H^4O^2 = C^{16}H^{14}Az^2O^6.$$

L'acide quinique se convertit en quinoïle en éliminant H^4O^2 (Woskresensky) :

$$C^{14}H^{24}O^{12} = C^{14}H^{20}O^{10}.$$

L'acide phtalique devient anhydre en cédant H^4O^2 (Laurent) :

$$C^{16}H^{12}O^4 = C^{16}H^4O^2.$$

Par la distillation sèche, le phtalate d'ammoniaque perd $2H^4O^2$ et devient phtalimide (Laurent) :

$$C^{16}H^{11}O^4,\,Az^2H^6 = C^{16}H^5O^2.\,Az^2H^3 + 2H^4O^2.$$

L'acide nitronaphtalique devient anhydre en cédant H^4O^2 :

$$C^{20}H^{10}(Az^2O^4)O^4 = C^{20}H^6(Az^2O^4)O^2 + H^4O^2.$$

Le menthène est de l'essence de menthe moins H^4O^2 :

$$C^{40}H^{40}O^2 = C^{40}H^{36} + H^4O^2.$$

Le cédrène, l'amilène, le mésitylène, etc., se forment de la même manière.

Sous l'influence de l'hydrate de potasse, l'essence d'amandes amères décompose H^4O^2 pour former de l'acide benzoïque :

$$C^{14}H^{12}O^2 + H^4O^2 = C^{14}H^8O^4 + H^4.$$

Les essences de reine des prés, de cannelle, de cumin, etc., sont dans le même cas.

Le soi-disant hydrate de térébenthine se forme de l'essence de térébenthine (de basilic, de *cardamomum minus*) par la fixation de $3H^4O^2$ (Dumas et Péligot) :

$$C^{40}H^{32} + 3H^4O^2 = C^{40}H^{44}O^8.$$

L'acide campholique de Delalande résulte du camphre des laurinées par fixation de H^4O^2 :

$$C^{40}H^{32}O^2 + H^4O^2 = C^{40}H^{36}O^4.$$

Le sucre de canne se transforme en sucre de raisin en fixant H^4O^2 :

$$C^{24}H^{22}O^{22} + H^4O^2 = C^{24}H^{24}O^{24}\ (*).$$

L'acide benzilique dérive du benzile par fixation de H^4O^2 (Liebig) :

$$C^{28}H^{10}O^4 + H^4O^2 = C^{28}H^{14}O^6.$$

L'anémonine se transforme en acide anémonique (bibasique) en fixant H^4O^2 (Fehling) :

$$C^{20}H^{24}O^{12} + H^4O^2 = C^{20}H^{28}O^{14}.$$

L'amygdaline se transforme en sucre de raisin, essence

(*) Nous admettons ici l'équivalent proposé par MM. Péligot et Soubeiran pour le sucre de canne.

d'amandes amères et acide prussique avec le concours de $2H^4O^2$:

$$C^{40}H^{54}Az^2O^{22} + 2H^4O^2 = C^{34}H^{12}O^2 + C^{44}H^{46}O^{24} + C^4Az^2H^2.$$

L'amygdaline devient acide amygdalique en fixant H^4O^2 et éliminant Az^2H^6 :

$$C^{40}H^{54}Az^2O^{22} + H^4O^2 = C^{40}H^{52}O^{24} + Az^2H^6.$$

L'alcool se transforme en éther hydrochlorique, hydrobromique, en fixant H^2Cl^2, H^2Br^2, etc., et éliminant H^4O^2 :

$$C^4H^{12}O^2 + H^2Cl^2 = C^4H^{10}Cl^2 + H^4O^2.$$

Tous les éthers composés se produisent par l'union d'un acide aux éléments de l'alcool avec élimination de H^4O^2 :

$$C^4H^{12}O^2 + C^4H^4O^4 = C^4H^4(C^4H^4O^2)O^2 + H^4O^2.$$

Le camphre des laurinées résulte du camphre de Bornéo par l'action de l'acide nitrique, en même temps que $2Az^2O^4$ et $2H^4O^2$ se séparent :

$$C^{40}H^{16}O^2 + 2Az^2H^2O^6 \text{ (*)} = C^{40}H^{12}O^2 + 2Az^2O^4 + 2H^4O^2.$$

Le naphtalène fixe, sous l'influence de l'acide nitrique, les élémcnts de la vapeur nitreuse, en même temps que H^4O^2, ou un multiple de H^4O^2, est éliminé (Laurent) :

$$\begin{aligned} C^{40}H^{16} + Az^2H^2O^6 &= C^{40}H^{14}(Az^2O^4) + H^4O^2 \\ C^{40}H^{16} + 2Az^2H^2O^6 &= C^{40}H^{12}(Az^2O^4)^2 + 2H^4O^2 \\ C^{40}H^{16} + 3Az^2H^2O^6 &= C^{40}H^{10}(Az^2O^4)^3 + 3H^4O^2. \end{aligned}$$

Les mêmes principes s'appliquent à tous les corps azotés nés sous l'influence de l'acide nitrique.

On voit, par exemple, que la proportion de l'eau qui se fixe ou se sépare dans les réactions chimiques n'est point représentée par

$$H^2O = 112{,}5,$$

mais par

$$H^4O^2 = 225,$$

ou par un multiple de cette dernière quantité.

(*) Remarquons bien que c'est là la composition de l'acide nitrique, tel qu'il est connu. Az^2O^6 n'a jamais été isolé.

Voici toutefois quelques faits qui semblent en contradiction avec notre opinion.

L'éther est généralement considéré comme l'alcool déshydraté; on représente son équivalent par $C^8O^{10}O$. Nous avons déjà fait observer, il y a trois ans (*), que l'éther n'a rien de commun avec les éthers composés, et que, tandis que le premier doit être considéré comme une espèce de produit pyrogéné analogue à ceux que fournissent les acides fixes, les éthers composés ne sont autre chose que de l'alcool, renfermant, à la place d'une certaine quantité d'hydrogène, le *résidu* des éléments d'un acide.

A notre sens, l'équivalent de l'éther est $C^{16}H^{20}O^2 = 4$ vol. de vapeur; il se forme par la décomposition de 2 équivalents d'alcool qui éliminent H^4O^2, de la même manière que le gaz oléfiant résulte de la décomposition de 1 équivalent d'alcool, et que l'huile de vin pesante et l'huile de vin légère sont les produits de la décomposition d'un autre nombre d'équivalents. La formation de l'éther est une pure question de température; elle est remplacée par celle du gaz oléfiant ou de matières huileuses lorsque l'opérateur ne se place pas dans les conditions convenables.

La formation de l'acide camphorique anhydre semble aussi contraire à nos vues; car l'acide hydraté est, suivant MM. Malaguti et Laurent,

$$C^{20}H^{16}O^4,$$

et l'acide anhydre

$$C^{20}H^{14}O^3.$$

Mais rappelons-nous que l'équivalent du camphre est $C^{40}H^{32}O^2$; les formules précédentes n'expliquent donc pas la formation de l'acide camphorique, et il est infiniment préférable de considérer l'acide camphorique comme un acide bibasique $C^{40}H^{32}O^8$, formé par l'effet d'une oxydation sous l'influence de l'acide nitrique, et d'exprimer conséquemment l'acide anhydre par $C^{40}H^{28}O^6$. Alors l'acide

(*) *Annales de Chimie et de Physique*, tome XXII, page 201.

camphorique hydraté et l'acide anhydre présentent entre eux les mêmes rapports que les acides phtalique, nitrophtalique, succinique, hydratés et anhydres; de même l'acide sulfocamphorique de M. Walter sera $C^{36}H^{28}S^{2}O^{10}$.

Disons donc que les quantités d'acide carbonique, d'eau et d'ammoniaque fixées ou éliminées dans les réactions organiques sont représentées par

$$\left.\begin{array}{l} C^{4}O^{4} = 4 \text{ volumes} \\ H^{4}O^{2} = 4 \text{ volumes} \\ Az^{2}H^{6} = 4 \text{ volumes} \end{array}\right\} \text{ ou volumes égaux.}$$

ou par leur multiple.

Voilà ce que prouve l'expérience; mais on sait que les chimistes considèrent $C^{4}O^{4}$ et $H^{4}O^{2}$ comme représentant *deux* équivalents de chacun de ces corps. Cela est-il bien exact, ou ne faut-il pas plutôt doubler les nombres admis pour l'eau et l'acide carbonique pour avoir leur véritable équivalent?

Tout le monde connaît les anomalies bizarres qui existent dans la théorie atomique, la théorie des volumes et la théorie des équivalents. D'après les deux premières, l'eau se compose de 2 volumes ou atomes d'hydrogène et de 1 vol. d'oxygène; la théorie des équivalents, au contraire, dit que l'eau se compose d'équivalents égaux d'hydrogène et d'oxygène, de sorte que 1 volume ou atome d'oxygène correspond à 1 éq. d'oxygène, tandis que 2 volumes ou atomes d'hydrogène ne correspondent aussi qu'à 1 équivalent d'hydrogène. Selon nous, l'équivalent de l'eau, représenté d'après la notation aujourd'hui reçue, est $H^{4}O^{2}$; mais H^{4} représente 2 équivalents d'hydrogène, et O^{2} un seul équivalent d'oxygène. Ainsi nous dirons que l'eau renferme 2 équivalents, ou atomes, ou volumes d'hydrogène, et 1 équivalent, ou atome, ou volume d'oxygène; sa formule doit être

$$H^{2}O$$

H étant 12,5, et O étant 200.

D'après cela, on voit, par exemple, que l'alcool et l'a-

cide acétique ne peuvent pas être du même type (ni chimique, ni mécanique), car le premier corps renferme en somme 9 équivalents ($C^8 = 2$ éq., $H^{12} = 6$ éq., $O^2 = 1$ éq.), tandis que l'acide acétique n'en contient que 8 ($C^8 = 2$ éq., $H^8 = 4$ éq., $O^4 = 2$ éq.).

Quelle est la preuve, me dira-t-on, de ce que l'équivalent de l'oxygène est O^2, celui de l'hydrogène pesant 12,5?

Les principes premiers qui fournissent aux plantes l'oxygène nécessaire à la formation de ces innombrables produits de la végétation, sont l'acide carbonique et l'eau; je viens de citer les expériences qui démontrent que ces deux corps ont dans leur équivalent un nombre pair d'atomes d'oxygène (d'après la notation généralement reçue); or, comme toutes les combinaisons et toutes les décompositions chimiques se font par équivalents, il est évident que l'oxygène renfermé dans tous les produits organiques doit être représenté dans nos formules par des équivalents, c'est-à-dire par un nombre atomique pair. L'expérience est parfaitement d'accord avec cette dernière conclusion; car, dans toutes les séries bien déterminées, on voit l'oxygène représenté par O^2, O^4, O^6, etc.; on ne remarque des nombres impairs que dans les formules qui expriment des fractions d'équivalent ou dans celles des corps mal analysés.

Remarquons aussi que, d'après les nouveaux équivalents de l'eau et de l'oxygène (comparés avec celui de l'hydrogène = 12,5), *les densités des gaz simples deviennent proportionnelles à leurs équivalents*. D'après nos théories actuelles, il y a à cet égard beaucoup d'exceptions; ainsi on observe cette proportionnalité pour les corps suivants :

Hydrogène et azote,
Hydrogène et chlore,
Hydrogène et brome,
Hydrogène et iode;

et par conséquent aussi :

Azote et chlore,
Azote et brome,
Azote et iode,

Chlore et brome,
Chlore et iode,
Brome et iode.

Mais, par contre, elle n'existe point pour d'autres, comme :

Oxygène et azote,
Oxygène et hydrogène,
Oxygène et chlore,
Oxygène et brome,
Oxygène et iode, etc.

Ces exceptions disparaissent par l'adoption des nouveaux équivalents, car alors on a, par exemple,

200 : 12,5 :: 1,105 : 0,0685,

ou bien

100 : 6,25 :: 1,105 : 0,0685.

Si l'équivalent de l'eau est réellement H^4O^2, et, pour ma part, je n'hésite pas à l'admettre, la constitution des sels, telle que tous les chimistes l'ont adoptée, ne peut plus être admise, car alors l'acide acétique libre, par exemple, n'est point de l'*acétate d'eau* $C^8H^6O^3$, H^2O, puisque H^2O ne serait que la moitié de 1 équivalent d'eau. A cet égard la *théorie des types* est seule d'accord avec l'expérience.

Par la même raison, l'équivalent de l'oxyde de plomb, par exemple, ne serait pas PbO, mais Pb^2O^2, ou pluôt Pb^2, O (nouvelle notation O = 200) ; lorsqu'un sel se forme par un acide et un oxyde métallique, celui-ci échange son métal contre l'équivalent d'hydrogène de l'acide (*). Voici alors les réactions :

Pour un acide monobasique, l'acide acétique par exemple :

$$2C^4H^4O^4 + Pb^2O^2 = 2C^4(H^4Pb)O^4 + H^4O^2.$$

Pour un acide bibasique, l'acide malique, l'acide sulfurique :

$$C^{16}H^{12}O^{16} + Pb^2O^2 = C^{16}(H^4Pb^2)O^{16} + H^4O^2,$$
$$S^2H^4O^4 + Pb^2O^2 = S^2Pb^2O^4 + H^4O^2 \text{ (**)}.$$

(*) Les acides monobasiques n'en échangent qu'un seul équivalent ; les acides bibasiques peuvent en échanger deux; les acides tribasiques trois, etc.

(**) L'équivalent de l'acide sulfurique anhydre est S^2O^4; celui de l'a-

On conçoit que notre raisonnement s'applique à presque tous les autres oxydes métalliques.

Disons donc, pour nous résumer, que les *nombres admis aujourd'hui pour exprimer l'équivalent de l'oxygène (du soufre, du sélénium, du chrome, etc.) et du charbon sont de moitié trop faibles comparativement à ceux qui représentent l'équivalent de l'hydrogène, de quelques métaux, du chlore, du brome, de l'azote, etc.*

Une foule de conséquences découlent des considérations précédentes. En voici quelques-unes qui intéressent la chimie organique :

Dans toutes les formules, le carbone doit être divisible par 4, C étant 37,5, ou par 2, C étant 75; de même l'oxygène doit y être représenté par un nombre pair, autrement ces formules renfermeraient des fractions d'équivalent.

Les formules qui expriment l'équivalent d'un corps exempt d'azote doivent renfermer un nombre pair d'équivalents d'hydrogène (un nombre d'atomes d'hydrogène divisible par 4), par la raison que l'équivalent de l'eau renferme 2 équivalents de cet élément; que c'est précisément l'eau qui forme la matière première fournissant l'hydrogène nécessaire à la formation des principes végétaux non azotés, et que toutes les combinaisons ou décompositions, quelles qu'elles soient, s'effectuent toujours par équivalents.

Si un principe chimique est azoté, l'hydrogène qu'il contient peut s'y trouver en nombre impair d'équivalents, puisque l'ammoniaque elle-même, source de l'azote dans les végétaux, renferme un nombre impair d'équivalents d'hydrogène.

---

cide hydraté $S^2O^6 + H^4O^2$ ou plutôt $S^2H^4O^8$. En considérant l'équivalent du soufre comme pesant 402, et celui de l'oxygène égal à 200, l'acide anhydre est SO^3 et l'acide hydraté SH^2O^4. Rappelons-nous que dans les sels viniques (sulfovinates, sulfonaphtalates, sulfobenzénates, sulfocuménates, éthionates, iséthionates, etc.), la proportion du soufre est toujours représentée, dans l'équivalent du sel, par S^2.

Sur la formation de la céruse;

PAR M. C. HOCHSTETTER.

Expériences faites au laboratoire de M. Marchand, terminées au laboratoire de M. Magnus.

(*Journal d'Erdmann*, tome XXVI, page 338.)

L'auteur rappelle les deux procédés de fabrication hollandais et français; il reproduit l'explication et la théorie du procédé hollandais données par M. Liebig, dans son *Dictionnaire de chimie*, et par M. Pelouze dans son Mémoire lu à l'Institut de France.

Il n'a pas cru superflu, pour confirmer cette théorie, de constater directement que l'air est le seul agent d'oxydation dans la production de la céruse par le procédé hollandais.

En joignant à l'explication de ces chimistes quelques expériences qui lui sont propres, il attribue la formation de la céruse à deux causes distinctes lorsqu'on opère par le procédé hollandais.

1°. Au sous-acétate de plomb qui prend naissance au contact de l'air, du plomb et de l'acide acétique.

Ce sel est décomposé en carbonate de plomb et acétate neutre, au contact de l'acide carbonique, dans une atmosphère saturée d'humidité.

2°. A la décomposition de l'acétate neutre formé à la suite de la réaction, décomposition opérée par l'acide carbonique et la vapeur d'eau, d'où résulte un déplacement d'acide acétique et formation de céruse. L'auteur a eu effet constaté par l'expérience que l'acétate neutre peut, à une température de 40 à 50 degrés, fournir du carbonate de plomb, de l'acide acétique étant chassé; l'action a lieu lorsque le sel est dissous: pour que la même réaction ait lieu avec le sous-acétate solide, il faut une atmosphère saturée d'humidité. L'auteur se rend compte de cette façon de la proportion extrêmement faible d'acétate de plomb que l'on

rencontre dans plusieurs qualités de céruses fabriquées par le procédé hollandais et n'ayant subi aucun lavage.

Composition des céruses.

On a avancé depuis longtemps que la céruse n'était point un carbonate neutre de plomb; on a voulu y voir tantôt un sous-carbonate, tantôt une combinaison de carbonate neutre d'acétate et sesbasique de plomb (*Manuel de Pharmacie* de Geiger). M. Mülder, ayant examiné plusieurs variétés de céruse du commerce, les a considérées comme formées de carbonate et d'hydrate d'oxyde de plomb en proportions variables, mais intimement unis; néanmoins sans expliquer la formation de cet hydrate. L'examen de cette question intéressait la pratique, puisque la moindre consistance de la céruse hollandaise était attribuée à la présence de l'hydrate; il importait d'autant plus d'éclaircir ce point, que M. Liebig a récemment émis des doutes sur l'exactitude des assertions de M. Mülder.

J'ai suivi, dit l'auteur, à peu près le mode d'analyse de M. Mülder: je commençai par m'assurer de l'absence de matières étrangères autres que l'acétate, le sulfate de plomb et le plomb métallique; lorsqu'on avait affaire à de la céruse mêlée de ces substances, on commençait par faire bouillir 8 ou 10 grammes avec un lait de chaux en excès, on filtrait la liqueur qui renfermait alors de l'acétate de chaux et de la chaux libre : celle-ci était précipitée complétement à l'état de carbonate par un courant d'acide carbonique; en évaporant à sec et reprenant par l'eau, on avait l'acétate de chaux d'après le poids duquel on évaluait la proportion d'acide acétique. J'ai toujours obtenu de la sorte plus d'acide acétique que M. Mülder. Ainsi

I.	0,7	acide acétique pour 100.
II.	0,56	»
III.	0,34	»
IV.	0,52	»

Pour pouvoir se débarrasser de l'acétate de plomb par

simple lavage, il faut des précautions particulières ; on réussit avec de l'eau bouillante et en ayant soin de bien réduire la céruse en poudre fine.

I. Blanc de krems :

		Lavé.	Atomes.	Calculé.
Oxyde de plomb.....	83,77	83,97	8	84,6
Eau.....	1,01	0,84	1	0,85
Acide carbonique.....	15,06	15,03	7	14,5
	99,84	99,84		

II. Céruse précipitée de Magdebourg :

		Atomes.	Calculé.
Oxyde de plomb.....	85,93	3	86,3
Eau.....	2,01	1	2,3
Acide carbonique.....	11,89	2	11,3

Céruse de préparation inconnue :

		Atomes.	Calculé.
Oxyde de plomb.....	86,40	3	86,3
Eau.....	2,13	1	2,3
Acide carbonique.....	11,53	2	11,3

Blanc de krems :

		Atomes.	Calculé.
PbO.....	86,25	3	86,3
Eau.....	2,21	1	2,3
CO^2.....	11,37	2	11,3

Céruse préparée par moi-même à l'instar de la fabrication hollandaise :

		Atomes.	Calculé.
PbO.....	84,42	8	84,6
HO.....	1,36	1	0,8
CO^2.....	14,45	7	14,5

M. Mülder a admis que l'acide acétique se trouvait dans la plupart des échantillons à l'état d'acétate sesbasique. Cette assertion est inexacte, car le dosage de l'acide carbonique donnerait des différences qui ne sauraient échapper à l'analyse du mélange dans le cas où la proportion d'acide acétique dosée serait à l'état d'acétate neutre ou d'acétate sesbasique.

Mes expériences prouvent qu'aucune des variétés de céruse examinées ne sont exactement du carbonate neutre ;

mais la quantité d'acide carbonique qui manque est remplacée par de l'eau.

Il me semble donc que les céruses peuvent être souvent, ainsi que M. Mülder l'a admis, des combinaisons variables de carbonate et d'hydrate de plomb; ce qui est en contradiction avec les résultats de Bischoff, qui a trouvé toujours dans les céruses l'oxyde de plomb et l'acide carbonique dans les rapports qui constituent le carbonate neutre.

J'ai préparé moi-même de la céruse en précipitant du sous-acétate de plomb par l'acide carbonique jusqu'à ce que la liqueur commençât à devenir acide : le précipité parfaitement lavé à l'eau bouillante a donné

		Calculé.	Atomes.
Oxyde de plomb.....	86,2	86,4	3
Eau.....	2,44	2,3	1
Acide carbonique ...	11,45	11,3	2

Ainsi la céruse du procédé français est

$$2\,(PbO,\,CO^2) + PbO,\,H^2O.$$

Cette céruse, mise en suspension dans l'eau et soumise à un courant prolongé d'acide carbonique, ne change pas de composition; il n'en est pas de même si on l'humecte de quelques gouttes d'acide acétique avant de la traiter par le courant; on obtient alors du carbonate neutre. Au surplus, il n'est pas difficile de former le carbonate neutre de plomb par un courant d'acide carbonique et le sous-acétate; il suffit pour cela de prolonger le courant jusqu'à ce que la liqueur devienne franchement acide: c'est ce même carbonate neutre qui se forme par l'action de l'acide carbonique humide sur l'acétate neutre.

On savait déjà, au surplus, que l'acide carbonique pouvait précipiter plus d'oxyde de plomb que la quantité qui aurait ramené le sous-acétate de plomb à l'état d'acétate neutre, en sorte que la liqueur devenait acide; la quantité qu'on pouvait ainsi précipiter en excès est d'autant plus grande que la dissolution est plus étendue; or la liqueur devenant

acide, l'hydrate de plomb est attaqué, et bientôt tout le précipité consiste en carbonate neutre.

L'auteur a préparé de nombreux échantillons de céruse par $\overline{A}$, 3PbO et l'acide carbonique; recueillis aux diverses époques de la précipitation, ils ont toujours donné

$$2\,PbO, CO^2 + PbO\,H^2O.$$

Lorsqu'on précipite A, 3PbO par un carbonate alcalin, le précipité est encore

$$2\,PbO, CO^2, PbO, H^2O,$$

et la liqueur devient alcaline; on voit donc que ce composé a la plus grande tendance à se former; car, dans ce dernier cas, il aurait dû se former

$$PbO, CO^2 + 2\,(PbO, H^2O)$$

si ce composé avait pu exister à l'état insoluble.

Le carbonate neutre PbO, CO^2 ne se forme qu'avec $\overline{A}$, PbO et l'acide carbonique, ou un sel neutre de plomb et un carbonate.

Les combinaisons analysées par M. Mülder et qu'il a représentées par

$$3\,PbO, CO^2 + PbO, H^2O,$$

ou

$$2\tfrac{1}{2}\,(PbO, CO^2) + PbO, H^2O, \qquad 7\,(PbO, CO^2)\,PbO\,H^2O, \text{ etc.},$$

ne doivent pas être considérées comme des produits définis; ce sont évidemment des mélanges variables de

$$PbO, CO^2 \text{ et } 2\,PbO, CO^2 + PbO, H^2O.$$

L'auteur ne se prononce pas sur la cause des différences que présentent les céruses préparées par le procédé français ou hollandais, eu égard à la *faculté de couvrir*. L'examen microscopique n'a fait découvrir aucune différence appréciable de structure; aucun échantillon n'a offert le moindre indice de structure cristalline. Si la bonne qualité d'une céruse tient à l'absence ou à la faible proportion d'hydrate, il sera facile maintenant d'en obtenir par précipitation qui satisfasse à cette condition.

Note sur la fermentation urinaire;

PAR M. JAQUEMART.

L'urine, provenant d'un homme sain, et recueillie dans des vases très-propres, s'altère lentement, même par une température de 32 degrés centigrades et par un temps orageux. Elle se trouble légèrement quelques heures après avoir été recueillie, laisse déposer une substance très-légère et très-floconneuse, puis elle redevient limpide. Ce n'est que le neuvième ou le dixième jour qu'elle commence à faire effervescence avec les acides et à laisser dégager de l'acide carbonique. Le quatorzième jour elle donne neuf fois son volume d'acide carbonique, ce qui ne représente que 75 à 80 pour 100 de ce qu'on devrait obtenir au total.

Dans de l'urine provenant de la même source et obtenue au même moment, on a délayé 1 pour 100 de levure de bière. Dès le cinquième ou sixième jour cette urine, traitée par l'acide, donnait 6,7 fois son volume d'acide carbonique. Le septième jour, elle donnait 12,6 fois son volume de gaz.

Dans une autre portion, on a délayé 4 pour 100 de levure de bière; dès le cinquième jour, l'acide produisait un dégagement de gaz de 10,4 fois le volume de l'urine. Le septième jour, on obtenait 12,6 volumes de gaz.

De l'urine à laquelle on a ajouté 2,5 pour 100 de colle forte donnait, dès le deuxième jour, 6,66 volumes d'acide carbonique et 10 volumes dès le troisième jour.

On a ajouté quelques gouttes d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque à de l'urine fraîche. Ce mélange, essayé immédiatement, donnait 2 volumes d'acide carbonique; cet acide provenait du carbonate ajouté. Dès le quatrième jour l'urine donnait 8,3 volumes de gaz. Déduisant les 2 volumes provenant du carbonate ajouté, il reste 6,3 volumes, produits par l'urine. Le cinquième jour la décomposition était

complète. Une autre portion de cette urine fraîche, mêlée avec 8 pour 100 d'urine presque complétement décomposée, donnait 6 volumes de gaz dès le deuxième jour; le troisième, la décomposition était complète.

On avait remarqué que les vases disposés dans les lieux publics pour recevoir les urines répandaient toujours une forte odeur ammoniacale; on fit vider un de ces vases et on le lava grossièrement, de telle façon que les impuretés attachées aux parois ne furent pas enlevées. On recueillit des urines qui avaient séjourné vingt minutes dans le vase, on les filtra à plusieurs reprises et on les mélangea avec des urines fraîches. Le premier jour, le mélange s'était fortement troublé et, après vingt-quatre heures, donnait six fois son volume d'acide carbonique; le surlendemain la fermentation était complète.

L'urine même du vase et sans mélange, filtrée aussitôt, était complétement décomposée dans les vingt-quatre heures.

Le dépôt blanc qui se forme dans les vases où l'on recueille habituellement les urines, et qui se dépose pendant la fermentation, paraît être le plus énergique de tous les agents de décomposition, ainsi que l'essai précédent le faisait supposer. Ce dépôt blanc a été recueilli sur un filtre et desséché sur du papier à filtre. 2 grammes ont été mêlés à 100 grammes d'urine fraîche; ces 2 grammes sont à l'état de pâte.

Après sept heures, l'urine donnait 3,5 volumes d'acide carbonique; après vingt-quatre heures la fermentation était complète.

Pour connaître le degré de la décomposition de l'urine et évaluer la quantité d'acide carbonique qu'elle laissait dégager, on opérait ainsi.

Dans un tube gradué, plein de mercure et plongeant dans un bain de ce métal, on faisait passer cinq divisions d'urine, puis on y introduisait environ cinq divisions d'acide sulfurique un peu étendu d'eau.

On donnait au tube des mouvements d'oscillation pour

mélanger les liqueurs. L'acide carbonique mis en liberté était mesuré à l'aide des divisions tracées sur le tube. Au moment de prendre cette mesure, on mettait le mercure du tube de niveau avec le mercure de la cuvette. La liqueur provenant du mélange de l'urine et de l'acide étant agitée assez vivement en présence du gaz carbonique, on a toujours supposé que le liquide dissolvait son volume d'acide carbonique. S'il y a erreur dans cette supposition, il suffit, pour tous les volumes de gaz obtenus, de retrancher deux fois le volume de l'urine, ainsi qu'on le voit dans l'exemple suivant :

Urine.....	5	divisions
Acide.....	3	divisions
	8	divisions
Gaz dégagé...	27,5	divisions
Gaz au total..	35,5	div., ou 7,1 f. le vol. de l'urine.

On ajoute au volume du gaz les huit divisions de liquide, parce qu'on admet que ce liquide a dissous son volume de gaz. Si cette supposition est inexacte, l'urine dans cet exemple ne donnerait que 5,5 volumes.

Note sur la nicotine ou alcali du tabac;

PAR M. BARRAL.

Depuis longtemps je m'occupe d'un travail général sur le tabac, que je me propose de soumettre au jugement de l'Académie lorsqu'il sera complétement terminé. Cependant, comme il vient de paraître dans le *Journal* de M. Liebig un Mémoire de M. Ortigosa sur l'un des produits du tabac, la nicotine, je communique à l'Académie les résultats auxquels je suis arrivé, et que M. Pelouze connaît depuis plus de deux mois.

La nicotine, découverte par Vauquelin en 1809, a été étudiée par MM. Porsel et Rissmann en 1828; ces chimistes ont donné quelques-unes de ses propriétés, mais

ils n'ont pas déterminé sa composition. M. Ortigosa ne l'a pas obtenue pure, mais il a fait l'analyse des sels doubles qu'elle donne avec les chlorides de platine et de mercure, et il trouve que sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{16}Az^2$, qui s'accorde complétement avec mes expériences.

J'ai obtenu environ 16 grammes de nicotine pure en opérant sur 20 kilogrammes de feuilles sèches de tabac d'Alsace. Je fais digérer ces feuilles, préalablement hachées, avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique; après trois jours, je les porte sous une presse. Je renouvelle ce traitement jusqu'à ce que les feuilles aient perdu leur âcreté. Je distille sur de la chaux la liqueur évaporée à moitié. L'eau distillée entraîne la nicotine, que je lui enlève en partie en l'agitant avec de l'éther.

Je traite de nouveau le résidu, jusqu'à ce qu'il ne soit plus âcre, avec l'eau de la distillation précédente.

J'obtiens ainsi une dissolution brune de nicotine dans l'éther; j'enlève l'éther, l'eau et tous les corps étrangers plus volatils que la nicotine, en la maintenant durant quinze jours à des températures successivement croissantes jusqu'à 140 degrés.

Alors je distille sur de la chaux éteinte la liqueur ainsi concentrée au milieu d'un courant d'hydrogène sec dans une cornue placée dans un bain d'huile chauffé à 190 degrés environ, et dont le col recourbé et effilé plonge dans un petit flacon sec. La nicotine, préservée ainsi des altérations que causerait le contact de l'air ou une chaleur trop intense, passe légèrement colorée; une nouvelle distillation la donne incolore et tout à fait pure. Elle ne contient pas d'ammoniaque, car, traitée par une dissolution de chlore, elle ne donne pas la moindre trace d'azote.

C'est un liquide transparent, incolore, assez fluide, anhydre, s'altérant, devenant brun et s'épaississant au contact de l'air; d'une odeur âcre, ne rappelant que peu

celle du tabac; d'une saveur brûlante. Je n'ai pu la congeler en l'exposant à un froid de —10 degrés; elle se volatilise à 250 degrés environ, en laissant un résidu charbonneux.

C'est un poison d'une extrême violence. Un chien de moyenne taille meurt en moins de trois minutes, si on lui place sur la langue une goutte de nicotine de moins de 5 milligrammes.

Elle bleuit le papier rouge de tournesol humide; elle se comporte constamment comme un alcali fixe. Ainsi elle se combine en dégageant de la chaleur, avec les acides, et elle précipite de leurs dissolutions l'alumine et tous les métaux.

Elle se combine directement avec les hydracides. Ses sels simples cristallisent difficilement, parce qu'ils sont déliquescents; les sels doubles qu'elle donne avec différents métaux cristallisent mieux. Tous ces sels sont insolubles dans l'éther.

En brûlant $0^{gr},867$ de nicotine avec de l'oxyde de cuivre, j'obtiens $0^{gr},692$ d'eau et $2^{gr},343$ d'acide carbonique

En brûlant de même $0^{gr},466$ de nicotine, j'obtiens $65^{c.c.},6$ d'azote à la température de $16^{o},2$, et à la pression de $0^{m},7705$.

Je conclus de là que la composition de la nicotine est la suivante :

	D'après l'expérience.	D'après la théorie.		
Carbone.....	73,33	73,04	750,00	$= C^{10}$
Hydrogène.....	9,42	9,72	99,84	$= H^{14}$
Azote.....	17,04	17,24	177,04	$= Az^{2}$
	99,79	100,00	1026,88	

Cet alcali ne contient donc pas d'oxygène, et a, par rapport aux autres bases organiques, une capacité de saturation très-grande. Cette capacité a été vérifiée par les analyses du chlorhydrate simple et du chloroplatinate de nicotine.

Le chlorhydrate est très-déliquescent à l'air, mais on l'obtient cristallisé en longues fibres, et anhydre en le formant avec de l'acide hydrochlorique sec et le portant sous le récipient de la machine pneumatique. Il est blanc, plus volatil que la nicotine, insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et l'alcool. En en traitant $0^{gr},733$ par le nitrate d'argent, j'ai obtenu $0^{gr},860$ de chlorure d'argent, d'où il résulte pour sa composition :

	D'après l'expérience.		D'après la théorie.
Acide hydrochlorique.	29,74	455,12	455,12 = $Ch^3 H^3$
Nicotine.....	70,26	1075,21	1026,88 = $C^{20}H^{14}Az^2$
	100,00	1530,33	1482,00

Le chloroplatinate de nicotine s'obtient en poudre jaune et grenue, en précipitant la dissolution de chloride de platine par la nicotine. Il est soluble dans l'eau bouillante, et très-soluble dans un léger excès de nicotine.

En calcinant $2^{gr},763$ de ce sel, j'ai obtenu $0^{gr},961$ de platine en éponge, ce qui donne 34,25 de platine pour 100.

En brûlant $1^{gr},100$ de ce sel avec de l'oxyde de cuivre, j'obtiens 0,293 d'acide carbonique et $0^{gr},313$ d'eau.

En brûlant $1^{gr},550$ du même sel, j'obtiens 59 centimètres cubes d'azote à la température de 15 degrés, et à la pression de $0^{m},765$.

De ces trois analyses il résulte pour le chloroplatinate la composition suivante :

Carbone.....	21,12	C^{20}		
Hydrogène....	3,22	H^{14}	$PtCh^4$	= 2118,40
Azote.....	4,81	Az^2	$Ch^3 H^3$	= 455,12
Chlore	36,60	Ch^6	$C^{20} H^{14} Az^2$	= 1026,63
Platine.....	34,25	Pt		3600,15
	100,00			

On obtient de même des chlorures doubles de nicotine avec les chlorides de mercure, d'étain et de fer. Le sel double de mercure et de nicotine est blanc, ainsi que celui d'étain ; celui de fer est jaune-brun.

Toutes les réactions qui précèdent montrent que la nicotine que j'ai obtenue est un alcali bien défini. Je n'ai pu encore analyser les sels qu'elle donne avec les oxacides. Il me reste de plus à faire voir quelle espèce d'altération elle éprouve au contact de l'air et d'une chaleur suffisamment élevée. J'espère, dans le Mémoire que je soumettrai à l'Académie, joindre aux solutions de ces questions l'explication de la formation de la nicotine dans le tabac.

Mémoire sur le glucinium et ses combinaisons ;

PAR M. AWDEJEW (de Catharinerburg),
Capitaine au corps impérial des Mines de Russie.

(*Annales de Poggendorff*, tome LVI, page 101.)

Les combinaisons de la glucine ont été peu étudiées jusqu'à ce jour par les chimistes; les minéraux qui contiennent cette terre comme élément essentiel, ne se rencontrent en effet qu'en petite quantité dans la nature. Les premières recherches un peu approfondies sur la glucine remontent à environ trente ans et sont dues à Berzélius; ce savant a déclaré qu'il n'avait eu à sa disposition qu'une faible quantité de glucine et que la matière lui avait fait défaut pour répéter quelques expériences manquées (1). Longtemps après M. Wöhler a indiqué le moyen d'isoler le glucinium et a fait connaître les principales propriétés de ce métal (2). Les expériences récentes de Ch.-G. Gmelin et du comte de Schoffgotsch (3), et l'existence de la glucine dans quelques minéraux dont la formule devenait par ce fait même très-compliquée, m'ont décidé à entreprendre de nouvelles recherches sur ce sujet; ces recherches, exécutées au laboratoire de

(1) *Journal de Schweigger*, tome XV, page 296.
(2) *Annales de Poggendorff*, tome XIII, page 577.
(3) *Annales de Poggendorff*, tome L, pages 175 et 183.

M. Henri Rose, m'ont conduit à des résultats inattendus que je me décide à publier, bien que les circonstances ne m'aient pas permis de donner à ce travail toute l'extension qu'il aurait méritée.

Le but de mon travail avait d'abord été l'examen des sels de glucine ; j'avais commencé par les sulfates : suivant Berzélius, il existe quatre sulfates différents ; celui qui se forme en dissolvant la glucine dans un excès d'acide sulfurique serait, suivant ce chimiste, un sel acide ; néanmoins j'ai été conduit à admettre que ce sel était neutre, et cela d'après la manière dont il se comporte avec l'alcool, la facilité de sa formation et de sa cristallisation, et enfin l'analogie de ce sel avec les sels d'alumine, de thorine, d'yttria et de zircone, qui, préparés avec un excès d'acide fournissent toujours des sels neutres.

Chlorure de glucinium.

Pour décider cette question, j'ai examiné le chlorure de glucinium : ce composé n'a été obtenu que dans ces derniers temps ; il était inconnu à M. Berzélius, lors de son travail sur la glucine.

Lorsqu'on fait passer à la chaleur rouge un courant de chlore sec sur un mélange de charbon et de glucine, il se forme un chlorure qui correspond, par sa composition, à la glucine ; il se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur et la liqueur ne contient point de chlore libre. A la vérité, ce composé au lieu d'être un simple chlorure, pourrait être analogue au chromate de chlorure de chrome et donner également de l'acide chlorhydrique et de la glucine en se dissolvant dans l'eau ; néanmoins une telle constitution serait contre toutes les analogies, d'après le mode même de sa préparation ; je ferai voir d'ailleurs, dans le courant de ce Mémoire, que ce composé ne saurait exister.

Le chlorure de glucinium a été préparé dans un tube de verre : la partie du tube dans laquelle le chlorure se sublimait était coupée et soumise à l'expérience ; mais comme la

matière attire l'humidité avec une grande énergie, on ne pourrait déterminer ainsi son poids avec exactitude ; j'ai donc fait souder au tube servant au mélange un tube de plus petit diamètre et muni d'une boule : le tube large recevait le mélange de charbon, de sucre et de glucine ; la boule recevait le chlorure sublimé. On a chauffé à la lampe de Hess. Le mélange intime de charbon et de glucine est très-hygrométrique, aussi est-il difficile d'obtenir le chlorure parfaitement sec ; il faut, avant de faire passer le chlore, chauffer le mélange en y faisant passer un courant d'acide carbonique sec ; on fait alors immédiatement succéder un courant de chlore à l'acide carbonique.

L'opération terminée, on chasse l'excès de chlore par de l'air sec ; puis on ferme le tube à la lampe, des deux côtés de la boule à chlorure de glucinium, et l'on pèse l'appareil ainsi fermé. Si l'on faisait arriver brusquement l'eau vers le chlorure de glucinium contenu dans le tube, l'élévation de température pourrait être assez forte pour entraîner une perte par volatilisation d'une partie de chlorure ; il faut donc se contenter de plonger seulement dans l'eau l'extrémité coupée du tube ; au bout de quelques jours le chlorure de glucinium tombe en déliquescence : on peut alors, en coupant le tube, enlever la totalité du chlorure par un lavage à l'eau. Le chlorure de glucinium obtenu dans la préparation précédente ne se dissout pas complétement dans l'eau, mais laisse un très-léger résidu écailleux qui ne prend naissance que sur les points où le tube a été fondu à la lampe ; ce résidu filtré, n'ayant jamais pesé plus de $0^{gr},002$, a été négligé.

$1^{gr},3645$ pesés, non dans le tube bouché, mais dans un tube ouvert aux deux extrémités, ont donné $0^{gr},4226$ glucine après la précipitation par l'ammoniaque ; le nitrate d'argent a précipité $4^{gr},797$ de chlorure d'argent, qui correspondent à $1^{gr},183$ de chlorure d'argent.

Dans une seconde expérience, exécutée dans un tube fermé,

$0^{gr},9045$ de chlorure de glucinium ont donné $0^{gr},284$ de glucine, et $3^{gr},236$ de chlorure d'argent contenant $0^{gr},7983$ de chlore.

Dans une troisième expérience, faite dans les mêmes circonstances que la précédente,

0gr,757 de chlorure de glucinium ont donné 2gr,693 de chlorure d'argent tenant 0gr,6643 de chlore.

On déduit de là

	I.	II.	III.	
Chlore...	86,72	88,26	87,63	pour 100.

Jusqu'à présent on admettait que le chlorure de glucinium renfermait

Chlore.....	66,70
Glucinium.....	33,30
	100,00

Les résultats que j'ai obtenus ne s'accordent pas entre eux d'une manière entièrement satisfaisante, parce qu'il est très-difficile d'obtenir toujours le chlorure de glucinium d'une égale pureté: j'ai eu soin qu'il ne contînt pas de chlore en excès, mais il n'est pas impossible que le chlore ait été trop faible, à raison de l'action de l'air atmosphérique, lequel peut-être ne se trouvait pas rigoureusement desséché par le chlorure de calcium.

Quoi qu'il en soit, nous voyons, par ces analyses, que le poids atomique du glucinium doit être beaucoup plus faible qu'on ne l'admettait jusqu'à présent.

Si l'on calcule la composition de la glucine d'après les résultats obtenus ci-dessus, alors le sulfate cristallisé devient un sulfate neutre; j'ai préparé ce sel pour la détermination du poids atomique: il est facile de l'obtenir pur.

Sulfate de glucine.

Il a été préparé en traitant le carbonate de glucine pur par l'acide sulfurique distillé: l'excès d'acide sulfurique employé a été séparé par l'alcool fort, ainsi que Berzélius l'a indiqué; le sulfate se sépare alors à l'état de masse mielleuse; on dissout dans l'eau et on évapore jusqu'à cristallisation; les cristaux obtenus ont été redissous. C'est cette se-

conde cristallisation qui a fourni les échantillons employés pour l'analyse : les cristaux ayant été dissous dans l'eau aiguisée d'un peu d'acide hydrochlorique, on a versé dans la liqueur du chlorure de barium; après avoir séparé le sulfate de baryte, on s'est débarrassé de l'excès de chlorure de barium par l'acide sulfurique, puis on a précipité la baryte par l'ammoniaque.

Les quatre expériences effectuées conduisent aux résultats suivants.

(1)	4457	acide sulfurique se combinent avec	1406	de glucine.
(2)	4531	acide sulfurique se combinent avec	1420	de glucine.
(3)	7816	acide sulfurique se combinent avec	2400	de glucine.
(4)	12880	acide sulfurique se combinent avec	4065	de glucine.

En partant du nombre 501,15 pour l'équivalent de l'acide sulfurique, on aura pour l'équivalent de la glucine :

(1)	158,097
(2)	157,063
(3)	159,018
(4)	158,158

La moyenne est 158,084.

Composition de la glucine.

D'après le nombre précédent, la glucine doit contenir

Glucinium...	36,742
Oxygène	63,258

au lieu de

Glucinium...	68,85
Oxygène.....	31,15

ainsi qu'on l'avait admis jusqu'ici.

Quant à la formule atomique de cet oxyde, il est difficile de décider si elle doit faire ranger la glucine dans la classe des oxydes RO ou dans celle des sesquioxydes R^2O^3. On peut citer en faveur de la première opinion l'existence d'un minéral, le chrysobéryl, lequel présente une composition constante quelle que soit son origine, ainsi qu'on le verra plus bas : dans ce mi-

néral, formé essentiellement d'alumine et de glucine, ce dernier oxyde joue le rôle de base par rapport à l'alumine qui y figure comme un acide; or l'alumine étant un acide faible, il est peu vraisemblable, d'après les vues actuelles, qu'un acide également faible puisse fonctionner comme base par rapport au premier; la présence de la glucine dans quelques gadolinites s'accorde aussi avec cette première opinion. Les arguments en faveur de la seconde hypothèse sont les propriétés des sulfates de glucine qui sont complétement décomposés par la chaleur, propriétés qui n'appartiennent qu'aux bases faibles (mais que l'on retrouve cependant chez quelques oxydes de la formule RO, tels que la thorine et l'yttria); l'existence de plusieurs sulfates avec excès de base, qui ne se dissolvent que partiellement dans l'eau, circonstance qui rapproche la glucine de l'alumine et du peroxyde de fer; la difficulté que la glucine éprouve à se dissoudre dans les acides lorsqu'elle a été calcinée, propriété qui n'appartient qu'aux bases faibles; l'observation du comte de Schoffgotsch, savoir : que la glucine, à une température élevée, peut expulser l'acide carbonique des carbonates alcalins (ce qui cependant arrive aussi avec l'oxyde de cuivre); enfin la propriété que possède la glucine d'être précipitée par le carbonate de baryte. Scheerer, dans son Mémoire sur les minéraux du cérium (1), cite une expérience de Kobel d'après laquelle le chlorure de glucinium ne serait point décomposé à l'ébullition par le carbonate de baryte; je n'ai pas pu constater un résultat semblable : non-seulement la précipitation a lieu à la faveur de l'ébullition, mais même à la suite d'une digestion prolongée; l'action est complète dans le premier cas, incomplète dans le second. Remarquons, en terminant cette discussion, que la grande volatilité du chlorure de glucinium peut aussi appuyer l'hypothèse de l'existence de plusieurs atomes d'oxygène dans la glucine; en

(1) *Journal für practische Chemie*, tome XXII, page 449.

effet, les chlorures très-volatils correspondent ordinairement à des oxydes acides ou à des bases faibles; il faut dire néanmoins que les chlorures d'yttrium et de thorinium sont volatils.

Sulfate de potasse et de glucine.

Pour éclaircir la question précédente, il y avait intérêt à obtenir des sels doubles; les seuls cités jusqu'à présent, sont les combinaisons fluorées, mais elles n'ont pas été analysées; j'ai réussi à préparer un sulfate double de glucine et de potasse; après avoir échoué dans mes premières tentatives, en commençant ce travail, j'avais essayé de former le sel double en saturant le sulfate de glucine cristallisé (que je considérais alors comme un sel double) par les alcalis caustiques ou carbonatés jusqu'à production d'un léger précipité de glucine que l'addition d'une goutte d'acide sulfurique faisait rentrer en dissolution; par ce moyen je n'ai pu obtenir de sel double: il ne se forme que des combinaisons basiques, ainsi que je l'ai constaté depuis. Lorsque j'ai connu la véritable composition du sulfate, j'ai essayé de préparer un sel double en mêlant 3 atomes de ce sulfate avec 1 atome de sulfate alcalin: je n'ai pas été plus heureux; enfin, ayant penché à admettre un seul atome d'oxygène dans la glucine, j'ai pris un atome de chaque sel et même un peu plus de sulfate de glucine que la quantité indiquée par le calcul: 15 parties de sulfate de glucine et 14 de sulfate de potasse. La dissolution du mélange étant concentrée, dépose, au bout de quelques jours, des croûtes cristallines qui ne sont autres que le sel en question; il ne faut pas pousser la concentration jusqu'à ce que la liqueur devienne trouble, car le sel double commence alors à se décomposer. Ce produit, étant peu soluble dans l'eau froide, peut être facilement séparé de l'eau-mère; pour l'analyse, on a redissous ces cristaux dans l'eau et l'on a opéré sur un échantillon de cette seconde cristallisation; j'ai analysé deux préparations différentes: le sel,

dissous dans l'eau acidulée d'acide chlorhydrique, a été décomposé par le chlorure de barium; le sulfate de baryte a été recueilli et pesé; on s'est ensuite débarrassé de l'excès de sel de baryte par l'acide sulfurique, puis on a précipité la glucine par l'ammoniaque : le sulfate de potasse contenu dans la liqueur filtrée a été recueilli et pesé.

1gr,5195 de sulfate de potasse et de glucine ont donné
2 ,188 de sulfate de baryte, 0gr,852 sulfate de potasse, et
0 ,124 de glucine,

d'où, sur 100,

		Oxygène.	Rapport.
Acide sulfurique....	90,00	53,87	6
Potasse.....	53,80	9,12	1
Glucine.....	14,4	9,11	1

Ces rapports nous montrent que ce sel double sort tout à fait de la classe des sels doubles que forme l'alumine; si l'on admet pour la glucine la formule GlO, alors le sel analysé sera représenté par $\dot{K}\ddot{S} + \dot{G}\ddot{S}$. Si l'on voulait admettre la formule $\ddot{G}$ pour la glucine, il faudrait représenter le sel par

$$3\,\dot{K}\,\dot{S} + \dot{G}\,\dot{S}.$$

Or, le sel $\dot{K}\dot{S} + \ddot{G}$ ne pouvant être obtenu et n'existant probablement pas, il me paraît plus naturel de n'admettre que 1 atome d'oxygène dans la glucine et de représenter en conséquence le sel double par

$$\dot{K}\,\dot{S} + \dot{G}\,\dot{S}.$$

Fluorure de potassium et de glucinium.

Dans le but de donner un nouvel appui à l'opinion qui vient d'être énoncée, j'ai analysé le fluorure double de potassium et de glucinium, à défaut du chlorure double que je ne suis point parvenu à préparer. Le fluorure double a été obtenu en dissolvant de la glucine dans l'acide fluorhydrique, exempt de fluorure de silicium, puis ajoutant une dissolution de fluorure de potassium, également exempte de

fluorure de silicium ; la liqueur concentrée laisse déposer des écailles cristallines; on décante, on dissout les cristaux et l'on fait cristalliser de nouveau : cette substance est anhydre. On l'a décomposée par l'acide sulfurique, jusqu'à expulsion complète de l'acide fluorhydrique; après une calcination modérée, le sel a été dissous et la glucine précipitée par l'ammoniaque; la liqueur filtrée a fourni le sulfate de potasse.

1^{gr},773 ont donné 0,279 glucine correspondant à 0,102 glucinium, et 1,875 sulfate de potasse correspondant à 0,842 potassium. On a donc sur 100 parties :

Potassium.....	47,49
Glucinium	5,81
Fluor et perte.....	46,70
	100,00

Ces nombres correspondent sensiblement au composé

$$KFl^3 + GFl^3.$$

Poids atomique du glucinium.

D'après les analyses du sulfate de glucine, considéré comme sel neutre, nous avons trouvé 158,084 pour l'équivalent de la glucine; si donc on admet que la glucine ne renferme que 1 atome d'oxygène, on aura 58,084 pour le poids atomique du glucinium; cet élément serait donc après l'hydrogène celui qui posséderait le poids atomique le plus faible et son oxyde serait celui qui contiendrait le plus d'oxygène.

Composition des sels de glucine connus.

Il reste maintenant à examiner la constitution de divers sels examinés par M. Berzélius ou par moi et dont les formules doivent subir une modification en adoptant le nouveau poids atomique.

Sulfate neutre de glucinium.

Les analyses déjà rapportées de ce sel nous donnent pour sa composition en centièmes :

	I.	II.	III.	IV.
Acide sulfurique...	44,57	45,31	42,90	43,16
Glucine.....	14,06	14,20	13,61	13,62
Eau et perte.....	41,37	40,49	43,49	43,22

La formule $\dot{G}\dot{S}+4\dot{H}$ donne

Acide sulfurique...	1 atome	501,165	45,19
Glucine.....	1 atome	158,084	14,25
Eau.....	1 atome	449,918	40,56
		1109,167	100,00

La seconde des quatre analyses s'accorde très-bien avec la formule; les écarts tiennent principalement à la présence d'eau interposée mécaniquement dans les cristaux. Les cristaux n'ont pas été desséchés pour l'analyse; on a opéré sur la substance simplement comprimée entre des doubles de papier joseph; la détermination exacte de l'eau de ce sel est très-difficile; car, à la température de 10 degrés, il attire déjà l'humidité de l'air; à + 40 degrés il s'effleurit, et à une température qui n'est pas très-élevée, il commence déjà à perdre de l'acide sulfurique.

M. Berzélius, qui a considéré ce sel comme un sulfate acide, l'a trouvé composé de :

Acide sulfurique.	75,67
Glucine.....	24,33

abstraction faite de l'eau de cristallisation.

D'après le nouveau poids atomique, cette composition correspond à

Acide sulfurique.	1 atome	501,16	76,02
Glucine.....	1 atome	158,08	23,98
		659,24	100,00

nombres qui s'accordent assez bien avec l'analyse de M. Berzélius. Si mes nombres s'accordent mieux avec le calcul que ceux de M. Berzélius, cela tient à ce que l'emploi d'une plus grande quantité de matière m'a permis de mieux purifier la substance par plusieurs cristallisations.

Le sulfate de glucine est assez soluble dans l'eau; il cris-

tallise lorsqu'on abandonne sa dissolution concentrée à l'évaporation spontanée ; les cristaux sont quelquefois assez volumineux et paraissent être des octaèdres à base carrée, l'angle a été trouvé de 122 degrés avec troncature des angles de la base ; ce sel se distingue des sulfates basiques en ce que sa dissolution ne donne point par l'évaporation une masse gommeuse, mais laisse déposer une masse cristalline ayant l'aspect du miel ; la dissolution rougit le papier bleu, caractère qui appartient à tous les sels neutres de glucine ; lorsqu'on chauffe ce sel modérément, il s'effleurit, devient opaque et se boursoufle comme l'alun dans les mêmes circonstances ; chauffé plus fortement, il dégage de l'acide sulfureux et de l'oxygène et abandonne de la glucine pure à une chaleur blanche ; la glucine ainsi obtenue est presque insoluble dans l'acide chlorhydrique et difficilement soluble dans l'acide sulfurique.

Sulfates basiques de glucine.

Je n'ai pas fait d'analyses des sels basiques de glucine, leur étude ayant déjà été faite par M. Berzélius ; je me contenterai de rapprocher ici ces analyses des formules calculées avec le nouveau poids atomique. M. Berzélius décrit trois sels basiques ; peut-être en existe-t-il davantage.

Suivant M. Berzélius, lorsqu'on fait digérer un excès de glucine dans une dissolution de sel neutre, il se dissout de la glucine ; la liqueur filtrée contient un sel basique renfermant, d'après les analyses de M. Berzélius :

Glucine.....	49,6
Acide sulfurique.....	50,4

nombres qui correspondent à la formule $\dot{G}^3\,\dot{S}$; celle-ci donne :

Glucine.....	3 atomes.	474,252	48,62
Acide sulfurique...	1 atome..	501,165	51,38
		975,417	100,00

Cette composition est analogue à celle de la phénacite, minéral que l'on rencontre dans la nature, et qui ne dif-

ière du sel précédent qu'en ce que l'acide silicique remplace l'acide sulfurique. La dissolution concentrée du sulfate basique de glucine étendue d'eau, se décompose en deux sels, dont l'un se précipite et l'autre demeure dissous ; le sel dissous contient, d'après M. Berzélius :

Glucine.....	39,074
Acide sulfurique.....	60,926

et correspond à la formule $\dot{G}^2\ddot{S}$, qui donne :

Glucine	2 atomes	316,168	38,68
Acide sulfurique	1 atome	501,165	61,32
		817,333	100,00

Le sel précipité a donné à M. Berzélius :

Glucine.....	53,14
Acide sulfurique...	28,11
Eau.....	18,75
	100,00

nombres qui correspondent à la formule $\dot{G}^6\ddot{S} + 3\dot{H}$; cette formule donne en effet :

Glucine	6 atomes	948,504	53,07
Acide sulfurique.....	1 atome	501,165	28,04
Eau	3 atomes	337,439	18,89
		1787,108	100,00

Les résultats obtenus page 162, donnent :

	I.	II.
Potasse.....	30,27	29,94
Glucine	8,16	8,00
Acide sulfurique...	49,49	50,00
Eau et perte.....	12,08	12,06
	100,00	100,00

ce qui s'accorde avec la formule $\dot{K}\ddot{S} + \dot{G}\ddot{S} + 2\dot{H}$. Celle-ci donne en effet :

Potasse.....	1 atome	589,916	29,86
Glucine.....	1 atome	158,084	8,00
Acide sulfurique..	2 atomes	1002,230	50,74
Eau	2 atomes	224,959	11,40
		1975,289	100,00

Ce sel se dissout dans l'eau avec lenteur, mais en quantité assez notable ; sa dissolution concentrée l'abandonne à l'état de croûtes cristallines cohérentes ; il faut éviter de pousser l'évaporation jusqu'à ce que la liqueur se trouble ; car par le refroidissement la liqueur se prendrait en masse ; cette masse ne constitue plus le même sel ; elle renferme une combinaison plus soluble dans l'eau, et qui n'a pas été examinée. Le sel double, dont l'analyse vient d'être donnée, étant chauffé à la plus haute température possible, puis traité par l'eau, n'abandonne pas la totalité de la glucine comme résidu ; une partie de cette terre reste en dissolution avec le sel de potasse et peut être précipitée par l'ammoniaque : le sel dissous n'a pu être obtenu cristallisé par évaporation dans le vide.

Chlorure de glucinium.

D'après mes analyses rapportées plus haut, le chlorure de glucinium doit contenir d'après la formule G Cl :

Chlore.....	88,41
Glucinium.....	11,59

L'analyse a donné I 86,72 ; II 88,26 ; III 87,63 pour 100 de chlore ; le nombre de la deuxième analyse s'accorde bien avec le calcul du dosage de la glucine provenant du chlorure de cette même expérience : il résulte que 100 de chlorure de glucinium fournissent 31,4 de glucine ; l'excès 19,66 correspond très-bien à la proportion calculée d'oxygène dans la glucine ; en effet, 31,4 de glucine doivent contenir 19,86 d'oxygène.

On voit par là que le chlorure de glucinium, préparé et analysé par moi, ne pouvait point contenir de glucine, et ne saurait par conséquent constituer une combinaison analogue au chromate de chlorure de chrome.

En dissolvant dans l'eau le chlorure de glucinium anhydre et évaporant dans le vide, j'ai obtenu une masse cristalline qui est une combinaison de chlorure et d'eau,

ou plutôt un chlorhydrate de glucine hydraté; j'en ai fait l'analyse : les résultats, bien que ne concordant pas parfaitement entre eux, conduisent cependant à la formule $\dot{G}Cl + 4\dot{H}$.

M. Berzélius a cité une substance cristalline obtenue en dissolvant la glucine dans un excès d'acide chlorhydrique, et qui est probablement identique avec la substance précédente.

Fluorure de potassium et de glucinium.

Les analyses de la page 163 conduisent aux nombres :

Potassium.....	47,49
Glucinium.....	5,75
Fluor et perte.....	46,76
	100,00

La formule KF + GF donne :

Potassium..	1 atome	489,916	48,24
Glucinium .	1 atome	58,084	5,72
Fluor.....	4 atomes	467,600	46,04
		1015,600	100,00

Ce sel est peu soluble, il décrépite au feu.

Des minéraux qui renferment de la glucine.

I. *Chrysobéryl.* — Il est peu de minéraux qui aient donné des résultats aussi variables que le chrysobéryl. Klaproth et Arfewdson l'ont considéré comme un silicate d'alumine ; Seybert y a démontré le premier la présence de la glucine; il a considéré le chrysobéryl comme renfermant du silicate d'alumine et de l'aluminate de glucine. Thomson a constaté que ce minéral ne contient point de silice, ce que les analyses de M. Henri Rose ont confirmé.

J'ai examiné deux variétés de chrysobéryl, l'une du Brésil, l'autre de l'Oural; cette dernière a été décrite par M. Gustave Rose (1).

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XLVIII, page 570.

Chrysobéryl du Brésil. — Ce minéral était en cristaux jaunes, transparents, de la grosseur d'une noisette ; sa densité était de 3,733. On l'a pulvérisé dans un mortier d'acier et fondu avec du bisulfate de potasse. La masse fondue s'est dissoute complétement dans l'eau, ce qui démontre l'absence de la silice. La dissolution a été précipitée par l'ammoniaque en excès, dans la liqueur séparée on a retrouvé quelques traces d'alumine ; les oxydes précipités par l'ammoniaque ont été dissous dans l'acide chlorhydrique et la dissolution décomposée à froid par une lessive de potasse ; l'oxyde de fer précipité a été de nouveau dissous dans l'acide chlorhydrique, puis précipité par l'ammoniaque ; la séparation de la glucine a été faite par le procédé de Gmelin, en faisant bouillir la dissolution très-étendue ; dans la dissolution acidifiée ensuite par l'acide chlorhydrique, on a précipité l'alumine par l'ammoniaque.

I. $0^{gr},6965$ ont donné $0^{gr},125$ glucine, $0^{gr},544$ alumine et $0^{gr},034$ oxyde de fer transformé par le calcul en protoxyde.

II. 0,620 ont donné $0^{gr},112$ glucine, $0^{gr},488$ alumine, $0^{gr},024$ protoxyde de fer.

On a donc :

			Oxygène.	
	I.	II.	I.	II.
Glucine.....	17,94	18,06	11,35	11,42
Alumine.....	78,10	78,71	36,47	36,76
Protoxyde de fer.....	4,47	3,47	1,01	0,79
	100,51	100,24		

Chrysobéryl de l'Oural. — Ce minéral, contenant des traces d'oxydes de cuivre et de plomb, on a commencé par les séparer, en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur d'attaque par le bisulfate de potasse ; la marche de l'analyse a d'ailleurs été la même que pour l'analyse précédente, à cela près qu'on a traité la glucine obtenue par un mélange de carbonate et de nitrate de potasse, à l'effet de lui enlever un peu d'oxyde de chrome ; on a ramené l'acide chromique de la dissolution alcaline à

l'état de protoxyde de chrome par l'acide chlorhydrique, puis on a précipité cet oxyde par l'ammoniaque.

$0^{gr},488$ de ce minéral ont donné :

$0^{gr},124$ glucine, $0^{gr},543$ alumine, $0^{gr},024$ protoxyde de fer, $0^{gr},0025$ oxyde de chrome, $0^{gr},002$ oxyde de cuivre et de plomb.

On a donc sur 100 :

		Oxygène.
Glucine.....	18,02	11,40
Alumine.....	78,92	36,86
Protoxyde de fer.	3,12	0,71
Oxyde de chrome.....	0,36	0,107
Oxyde de cuivre et de plomb	0,29	
	100,71	

L'oxygène de l'alumine est à peu près triple de celui de la glucine et du protoxyde de fer. Le chrysobéryl constitue donc une combinaison analogue au spinelle, mais ces minéraux ne sont point isomorphes.

La composition théorique du chrysobéryl, considéré comme aluminate de glucine $\dot{G}\,\ddot{A}l$, serait en centièmes :

Alumine.....	80,25
Glucine	19,75
	100,00

II. *Phénacite.*—La phénacite de l'Oural a été examinée par Hartwall (1), celle d'Alsace par Bischof; elle contient :

	Hartwall.	Bischof.
Silice.....	55,14	54,400
Glucine..	44,47	45,567
Alumine et magnésie.	traces.	0,096
	99,61	100,063

Ces analyses conduisent à la formule $\dot{G}^3\,\ddot{S}i$, qui donne :

Silice...	55,44
Glucine.....	44,56

L'ancienne formule de la phénacite était $\dot{G}\,\ddot{S}i^2$.

III. *Émeraude.* — L'émeraude a été analysée par Berzélius, Scheerer (2) et Gmelin (3).

(1) *Dictionnaire de Rammelsbez,* page 50.

(2) *Id.,* page 89.

(3) *Annales de Poggendorff,* tome XLIX, page 180.

Voici les résultats :

	de Broddbo par Berzélius.	de Limoges par Gmelin.	de Fossum par Scheerer.
Silice.....	68,35	67,54	67,00
Alumine.....	17,60	17,63	19,64
Glucine.....	13,13	13,51	12,56
Protoxyde de fer.	0,72	"	0,53
Oxyde de tantale.	0,72	"	Chaux. 0,18
	100,52	98,68	99,91

Ces analyses s'accordent avec la formule $\dot{G}^3\,\ddot{S}i + \ddot{A}l\,\ddot{S}i$, surtout l'analyse de Berzélius, en admettant en outre que la silice s'est trouvée un peu augmentée par la matière détachée du mortier d'agate par le broyage, ainsi qu'il l'indique lui-même (1). La composition calculée d'après la formule précédente est :

Alumine.....	18,80
Glucine.....	13,59
Silice.....	67,61

Les anciennes formules de l'émeraude étaient $\dot{G}\,\ddot{S}i^4 + 2\,\ddot{A}l\,\ddot{S}i^2$ ou $\dot{G}\,\ddot{S}i^3 + \ddot{A}l\,\ddot{S}i^3$; la première représentait un silicate d'une constitution inaccoutumée et la dernière ne s'accordait pas bien avec les nombres de l'analyse.

IV. *Euclase.* — L'analyse de M. Berzélius donne :

		Oxygène.
Silice.....	43,22	22,45
Alumine.....	30,56	14,27
Glucine.....	21,78	13,45
Protoxyde de fer....	2,22	0,45
Oxyde de zinc.....	0,70	
	98,40	

Les rapports entre l'oxygène de l'alumine, de la glucine et de la silice étant :: 3 : 2 : 2, on a pour la formule de l'euclase $2\,\dot{G}^3 + \ddot{A}l^2\,\ddot{S}i$. La composition calculée d'après cette formule est :

Silice.... ..	43,32
Alumine....	32,12
Glucine.....	24,56
	100,00

(1) *Journal de Schwedgge*, tome XII, page 277.

L'ancienne formule de l'euclase était $\dot{G}\,\dddot{S}i + 2\,\dot{A}l\,\dddot{S}i$.

V. *Gadolinite.* — La composition de ce minéral a été représentée par Berzélius et par Berlin par le symbole $\dot{R}^3\,\dddot{S}i$; $\dot{R}$ comprenant $\dot{Y}$, $\dot{F}e$, $\dot{C}e$, $\dot{L}a$, $\dot{M}n$. Outre ces oxydes, Berzélius, Thomson, Richardson et Scheerer y ont aussi trouvé de la glucine. Comme, d'après les anciennes vues, l'alumine et la glucine possédaient une formule analogue, il était difficile de bien se rendre compte de la constitution des gadolinites glucinifères; alors déjà on annonça que la glucine pouvait bien être une base à un seul atome d'oxygène et jouer le même rôle que les autres oxydes contenus dans ce minéral. Néanmoins, en introduisant cette nouvelle donnée dans les diverses analyses de gadolinites, il reste quelque obscurité sur la véritable constitution des gadolinites qui renferment de la glucine; la seule analyse de la gadolinite de Karafoet par Berzélius s'accorde bien avec la formule $\dot{R}^3\,\dddot{S}i$, en comprenant la glucine parmi les oxydes de la formule $\dot{R}$.

Les gadolinites analysées par Thomson, Richardson et Scheerer nous conduisent au contraire à la formule $\dot{R}^5\,\dddot{S}i$.

VI. *Leucophane.* — Berzélius nous a fait connaître ce minéral dans son Rapport annuel (21me année, p. 168); il a été analysé par le chimiste suédois Erdman, qui y a trouvé :

		Oxygène.	
Silice	47,82	24,84	
Glucine	11,51	7,28	(d'apr. le nouveau poids atom.)
Chaux	25,00	7,25	
Protoxyde de manganèse	1,01		
Potassium	0,26		
Sodium	7,59		
Fluor	6,17		
	99,36		

Ce chimiste en a déduit la formule :

$$\dot{G}\,\dddot{S}i + 6\dot{C}a\,\dddot{S}i + 2NaF,$$

en admettant 3,58 dans la glucine dosée. Mais, d'après les nouvelles données, la formule la plus vraisemblable est

$$3\dot{G}^2\ddot{S}i + 2(\dot{C}a^3\ddot{S}i^2 + Na\,F)$$

ou plutôt

$$\dot{G}^3\ddot{S}i + \dot{C}a^3\ddot{S}i^2 + NaF.$$

La composition en centièmes déduite de ces formules est:

Silice.....	49,5	45,72
Alumine.....	11,4	12,25
Glucine.....	26,2	28,18
Chaux.....	7,1	7,68
Sodium.....	"	"
Fluor.....	5,8	6.17
	100,0	100,00

VII. *Helvine.* — Il est difficile, même d'après la nouvelle composition de la glucine, de fixer la formule de ce singulier minéral, d'autant plus que les deux analyses de Gmelin ne s'accordent pas bien entre elles.

Nouvelles analyses sur le cymophane de Haddam,

PAR M. A. DAMOUR.

J'avais commencé l'analyse du cymophane, avant que le tome LVI des *Annales de Poggendorff* eût fait connaître à Paris les travaux récents de M. Awdejew, sur la composition de ce minéral et sur la détermination du poids atomique de la glucine. Après avoir pris lecture du Mémoire intéressant de M. Awdejew, j'aurais renoncé à donner suite à mes recherches, si je n'avais remarqué que les analyses mentionnées dans ce Mémoire, concernaient seulement les cymophanes du Brésil et de Sibérie. Pour continuer l'étude d'une espèce minérale si remarquable, il m'a semblé qu'il ne serait pas inutile d'examiner la composition du cymophane de Haddam, qui se présente en cristaux assez nets au milieu des roches primitives du Connecticut.

J'ai fait en conséquence trois analyses de cette substance,

sur des échantillons détachés d'un morceau volumineux de granite, appartenant à l'École des Mines. Ces analyses m'ont donné, à peu de différence près, des résultats conformes à ceux trouvés par M. Awdejew.

J'opérais chaque fois sur 4 à 5 décigrammes de matière.

Pour éviter le mélange de silice qu'aurait entraîné l'emploi d'un mortier d'agate, j'ai broyé le minéral dans un mortier d'acier. La poudre a été mise en digestion, à chaud, avec de l'acide hydrochlorique et lavée avec soin, pour séparer le fer détaché du mortier, puis enfin séchée et pesée.

Je l'ai fait fondre ensuite, au rouge naissant, dans un creuset de platine, avec six fois son poids de bisulfate potassique récemment préparé. Au bout d'une demi-heure, la fusion et la décomposition du minéral étaient complètes.

La masse a été dissoute dans l'eau bouillante et filtrée. Il n'est resté que des parcelles insignifiantes de matières micacées ou quartzeuses qui provenaient d'un mélange accidentel.

La dissolution claire a été saturée par l'ammoniaque. L'alumine, la glucine et l'oxyde de fer, ont été ainsi précipités et séparés du bisulfate de potasse employé pour les dissoudre.

Pour séparer l'alumine et l'oxyde de fer de la glucine, j'avais une première fois dissous ces trois oxydes dans l'acide hydrochlorique et versé la liqueur, légèrement acide, dans une dissolution abondante de carbonate ammoniacal, qui précipitait l'alumine et l'oxyde de fer et retenait la glucine. Mais par cette méthode je n'ai pu obtenir au delà de 12 pour 100 de glucine.

J'ai donc abandonné ce procédé, et j'ai eu recours, dans mes analyses, au moyen employé par M. Awdejew, qui consiste à dissoudre, à froid, dans la potasse caustique, l'alumine et la glucine récemment précipitées et lavées: l'oxyde de fer se sépare ainsi: on étend d'eau la liqueur alcaline, on la fait bouillir, et la glucine se précipite en flocons blancs,

faciles à laver. La glucine ainsi obtenue se dissout entièrement dans les acides et dans le carbonate d'ammoniaque en excès.

L'alumine retenue dans la liqueur alcaline est précipitée et recueillie par les moyens ordinaires.

L'oxyde de fer, ainsi que je l'ai remarqué dans chaque opération, entraîne avec lui une quantité notable de glucine. Pour l'en séparer, j'ai fait dissoudre les deux oxydes dans l'acide chlorhydrique; la dissolution étant saturée par le carbonate d'ammoniaque en excès, le fer a été précipité par quelques gouttes d'hydrosulfate d'ammoniaque. En faisant bouillir la liqueur séparée du sulfure de fer, la glucine s'est déposée ; après l'avoir lavée et chauffée au rouge, je l'ai réunie à celle que j'avais obtenue précédemment.

Voici les résultats des trois analyses :

	I.	II.	III.
Alumine.....	0,7602	0,7434	0,7543
Glucine.....	0,1841	0,1903	0,1793
Oxyde ferrique.....	0,0451	0,0353	0,0406
Sable.....	0,0049	0,0291	0,0096
	0,9943	0,9981	0,9838

Elles donnent en moyenne :

		Oxygène suivant la nouvelle formule de la glucine.		Oxygène suivant l'anc. formule de la glucine.	
Alumine.....	0,7526	0,3515	3	0,3515	6
Glucine.....	0,1846	0,1167	1	0,0575	1
Oxyde ferrique...	0,0403				
Sable.....	0,0145				
	0,9920				

Ne connaissant pas de méthode qui permette de déterminer directement le degré d'oxydation du fer sur les minéraux inattaquables par les acides, je laisse indécise la question de savoir si l'oxyde de fer est dans le cymophane, à l'état de peroxyde isomorphe de l'alumine, ou à l'état de protoxyde.

Les analyses de M. Awdejew avaient déjà démontré que le cymophane, ne contenant pas de silice combinée, est

essentiellement formé d'alumine et de glucine. Maintenant, si l'on cherche le rapport entre ces deux terres d'après la nouvelle formule de la glucine ($\dot{G}$) considérée comme isomorphe des bases à 1 atome d'oxygène, on voit que les analyses citées précédemment s'accordent entre elles pour placer le cymophane dans le groupe de minéraux représentés par la formule générale : $\dot{r}\dot{R}$, qui comprend : le spinelle, le pléonaste, le gahnite, le dysluite, le fer chromé, l'aimant et le franklinite. Or tous ces minéraux, sans exception, cristallisent en octaèdre régulier, forme incompatible avec celle du cymophane.

Si l'on reprend l'ancienne formule de la glucine ($\dot{\mathrm{G}}$) regardée comme isomorphe de l'alumine, on trouve à peu près le rapport de 1 à 6, et l'accord se rétablit entre les résultats que donnent l'analyse et l'examen cristallographique.

On voit cependant que les expériences de M. Awdejew sur la glucine et ses différents sels, expériences qui paraissent avoir été faites avec beaucoup de soin, tendent à renverser l'opinion qui admet l'isomorphie de cette terre avec l'alumine. Le cymophane est-il, comme l'arragonite, un nouvel exemple de dimorphisme, ou bien l'exception qu'il semble présenter ne viendrait-elle pas de ce que les propriétés de ses éléments ne nous sont pas entièrement connues? Ne pouvant résoudre cette question, je la soumets à l'appréciation des minéralogistes.

Mémoire sur l'acide hypochloreux, suivi de quelques observations sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé ;

PAR M. J. PELOUZE.

En répétant quelques-unes des principales expériences que M. Gay-Lussac a fait connaître dans son Mémoire sur

les combinaisons du chlore avec les bases (1), j'ai fait l'observation que l'action du chlore sur l'oxyde rouge de mercure n'était pas constante et qu'elle était modifiée considérablement par le mode de préparation de cet oxyde. J'ai cherché à me rendre compte de cette circonstance qui me paraissait singulière, et c'est ainsi que j'ai été conduit à m'occuper du travail que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

L'oxyde de mercure préparé en décomposant par un excès de potasse le nitrate ou le bichlorure de mercure, lavé et séché à la température ordinaire, projeté dans un flacon complétement rempli de chlore sec, donne lieu à un vif dégagement de chaleur et de lumière. De nombreux cristaux de bichlorure de mercure remplissent la capacité du flacon et se condensent bientôt contre ses parois. La couleur jaune verdâtre du gaz disparaît; elle fait place à une couleur d'un jaune orangé pur, mais d'une faible intensité. Si l'on ouvre dans l'eau le vase refroidi, elle s'y précipite et en occupe la plus grande partie; mais on observe constamment un résidu insoluble qui consiste en oxygène libre. Le volume de ce dernier gaz varie avec la quantité de chlore sur laquelle on opère, avec la température, l'état de division plus ou moins grand de l'oxyde. Si, au lieu de mettre l'oxyde de mercure en contact avec le chlore, à la température ordinaire, on refroidit préalablement ce gaz en plongeant le flacon qui le renferme dans un mélange réfrigérant, la lumière qui est le signe d'une action chimique énergique cesse de se montrer, la température du mélange s'élève peu et la presque totalité du chlore se change en acide hypochloreux. La proportion d'oxygène éliminée est très-faible, quelquefois même tout à fait nulle.

Si l'on fait arriver du chlore avec rapidité dans un tube rempli du même oxyde de mercure, on rentre dans le cas de la première expérience. Le tube s'échauffe beaucoup et

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, tome VII, page 113.

le gaz qui en sort est de l'oxygène presque pur. En faisant, au contraire, arriver le chlore avec lenteur sur la colonne d'oxyde, c'est l'acide hypochloreux qui domine.

Enfin, quand le tube est entouré de glace, quelque rapide que soit le courant de chlore qui le traverse, c'est encore de l'acide hypochloreux qui se forme.

En un mot, le seul produit gazeux qui résulte de l'action du chlore sur l'oxyde de mercure est l'acide hypochloreux, quand on fait en sorte qu'aucune élévation de température ne puisse avoir lieu.

Après un certain laps de temps, l'oxyde de mercure encore incomplétement décomposé, et dont la température s'est considérablement élevée par son contact avec un courant rapide de chlore, acquiert la propriété de donner de l'acide hypochloreux presque pur par l'action subséquente de ce même gaz.

Ce résultat me suggéra l'idée d'employer immédiatement à la préparation de l'acide hypochloreux l'oxyde de mercure obtenu par précipitation et calciné à une température de 300 à 400 degrés. En effet, un pareil oxyde introduit dans un flacon rempli de chlore, donne naissance à un gaz coloré en jaune orangé qui est l'acide hypochloreux très-pur. L'action est moins rapide qu'avec l'oxyde desséché à une basse température; il faut quelques minutes pour qu'elle s'accomplisse entièrement. L'eau dans laquelle on débouche le flacon s'y précipite et le remplit, sans résidu sensible.

D'un autre côté, comme on devait s'y attendre, si l'on fait passer du chlore à travers un tube rempli du même oxyde, on obtient encore de l'acide hypochloreux pur ou seulement mêlé de chlore, quand le courant de ce gaz a été trop rapide.

On conçoit combien les résultats que je viens d'indiquer sont importants pour la préparation de l'acide hypochloreux.

Le procédé qu'a fait connaître M. Balard pour obtenir cet acide est très-compliqué et d'une exécution difficile. Il a

été simplifié d'une manière très-heureuse par M. Gay-Lussac, qui a proposé de préparer directement le gaz acide hypochloreux sec avec le chlore et l'oxyde de mercure, en l'absence de toute humidité. Ce moyen réussit parfaitement quand l'oxyde a été préalablement calciné; mais un volume de chlore, en réagissant dans un vase fermé sur l'oxyde de mercure, ne peut produire que la moitié de son propre volume de gaz hypochloreux, ces deux gaz étant supposés à la même pression et à la même température. Ce fait, si important pour l'histoire de l'acide hypochloreux, a été mis hors de doute par plusieurs expériences très-curieuses qu'a faites à cet égard M. Gay-Lussac lui-même. Il s'ensuit donc qu'aussitôt qu'on vient à ouvrir le flacon dans lequel a été préparé l'acide hypochloreux, ce gaz se mêle avec son propre volume d'air atmosphérique.

Indépendamment de cette cause principale d'impureté, le gaz est en contact avec du chloride et avec de l'oxyde de mercure ou avec de l'oxychlorure de ce métal.

On évitera tous ces inconvénients en le préparant à la manière des autres gaz solubles dans l'eau et décomposables par le mercure. Voici le procédé que je propose pour cela.

On fait passer du chlore bulle à bulle dans un flacon d'eau de lavage et de là dans deux tubes, dont le premier est rempli de chlorure de calcium pour le dessécher et l'autre de bioxyde de mercure précipité et calciné jusqu'à une température voisine de celle à laquelle il se décompose. Ce dernier tube est soudé à un autre d'un diamètre plus étroit, dont l'extrémité plonge dans le flacon que l'on veut remplir d'acide hypochloreux. L'air en est bientôt expulsé par ce dernier gaz.

J'ai essayé de liquéfier le gaz acide hypochloreux, et j'y suis parvenu en le soumettant à un froid de — 20 degrés, sous la pression ordinaire de l'atmosphère. Il suffit pour cela que le tube qui amène l'acide hypochloreux plonge dans un petit matras de verre, à long col, entouré d'un mélange de

glace et de sel marin. En une ou deux heures on peut obtenir facilement plusieurs grammes d'acide hypochloreux liquide.

Voici quelles sont les propriétés de ce corps.

Sa couleur est rouge et tout à fait semblable à celle du sang artériel ; son odeur rappelle celle du chlore et de l'iode, mais elle est plus vive, plus pénétrante et elle affecte plus douloureusement les yeux. Il entre en ébullition entre 19 et 20 degrés au-dessus de zéro. Sa vapeur est d'un jaune rougeâtre qu'il est impossible de confondre avec la couleur du chlore, surtout quand on regarde ces deux gaz comparativement.

Elle provoque la toux et des crachements de sang, et elle agirait sans aucun doute, même à faible dose, comme un violent poison.

L'acide hypochloreux est plus dense que l'eau ; il se maintient au fond de ce liquide, dans lequel il se dissout peu à peu en lui communiquant une couleur d'un jaune orangé.

L'arsenic, le phosphore et le potassium brûlent avec flamme et souvent avec une violente explosion, quand on les projette dans l'acide hypochloreux liquide ou gazeux.

L'antimoine en poudre se comporte de la même manière ; mais quand on l'emploie peu divisé, par exemple, en petits fragments brillants de la grosseur d'une tête d'épingle, on peut distiller à + 20 degrés l'acide hypochloreux liquide sur ce métal sans qu'on remarque aucune altération de ces deux corps.

Quand on réfléchit, d'une part à l'instabilité excessive de l'acide hypochloreux, d'une autre part, à l'action violente qu'exerce sur lui l'antimoine en poudre, on ne peut, ce me semble, s'empêcher de rapprocher les phénomènes précédents de ceux que nous offrent le platine en mousse et le même métal fondu, dans leur contact avec un mélange d'hydrogène et d'oxygène. Il suffirait, dans cette hypothèse, de pulvériser l'antimoine pour l'amener à un état correspondant à celui du noir ou de la mousse de platine.

L'acide hypochloreux détone sous l'influence d'une légère chaleur, mais quelquefois ses éléments se séparent lentement et sans bruit.

Une chose remarquable, c'est que les vibrations déterminées par un seul trait de lime sur un tube au fond duquel on a condensé quelques gouttes d'acide hypochloreux, suffisent pour faire détoner cet acide, alors même qu'il est maintenu à un froid de 20 degrés au-dessous de zéro. Aussi est-il très-dangereux de le transvaser.

J'avais d'abord pensé que le liquide rouge dont je viens de parler était une combinaison d'un équivalent de chlore avec 2 équivalents d'oxygène; mais, d'une part, le mode de préparation que j'ai suivi pour l'obtenir, et d'une autre part, les produits de sa décomposition par la chaleur, qui consistent en 2 volumes de chlore pour 1 volume d'oxygène, et l'examen comparatif des propriétés de la dissolution aqueuse avec celle préparée par le procédé de M. Gay-Lussac et de M. Balard, n'ont pu me laisser aucun doute sur l'identité de ce liquide avec l'acide hypochloreux; seulement cet acide n'était connu jusqu'à présent qu'à l'état gazeux, et les expériences précédentes font voir qu'on peut le liquéfier, à la pression ordinaire, par un froid de quelques degrés au-dessous de zéro.

J'ai déjà dit que l'acide hypochloreux est réellement coloré, soit qu'on le considère à l'état gazeux ou liquide, soit dans sa dissolution aqueuse plus ou moins concentrée.

C'est ce que démontrent les faits suivants :

L'acide hypochloreux liquéfié par le froid, mis en contact avec de l'eau, à une basse température, s'y dissout peu à peu en conservant jusqu'à la fin sa couleur rouge. Ces dissolutions fractionnées présentent toutes une couleur jaune orangée.

L'eau dans laquelle on reçoit directement le gaz acide hypochloreux ne paraît pas se colorer dans le commencement de l'opération, mais sa teinte se fonce à mesure que

la dissolution fait des progrès, et cela arrive quelque soin que l'on prenne pour maintenir constantes toutes les conditions de l'expérience.

Cette dissolution, agitée avec du bioxyde de mercure, ne se décolore pas, ce qui semble en exclure la présence du chlore libre, car celui-ci devrait réagir sur l'oxyde et donner naissance à une nouvelle quantité d'acide hypochloreux.

Quand on mêle de l'oxyde de mercure avec de l'eau à 2 ou 3 degrés, tenant en suspension une grande quantité de cristaux d'hydrate de chlore, ceux-ci disparaissent, en produisant de l'acide hypochloreux, et la liqueur, abandonnée quelques instants à elle-même pour la séparer de l'excès d'oxyde, présente une teinte jaune prononcée. Plusieurs fois j'ai obtenu de la sorte une liqueur colorée qui ne contenait pas au delà de huit à dix fois son volume d'acide hypochloreux. La basse température à laquelle a lieu cette expérience ne semble pas autoriser l'explication qui consisterait à reporter sur du chlore libre la coloration de la liqueur.

Le chlore qu'on dirige dans de l'eau froide tenant en suspension de l'oxyde de mercure, donne également une dissolution colorée d'acide hypochloreux.

Les solutions concentrées d'acide hypochloreux, soumises à l'action d'une douce chaleur, laissent dégager un gaz coloré en jaune rougeâtre.

Tous les faits que je viens de rapporter me paraissent susceptibles d'être facilement expliqués, et voici de quelle manière:

L'acide hypochloreux est un gaz coloré en jaune rougeâtre. Cette couleur lui est propre; il la conserve tant qu'il est gazeux et privé d'eau: elle s'exalte beaucoup par la liquéfaction.

Cet acide forme avec l'eau un hydrate d'une couleur jaune incomparablement moins intense que celle du gaz,

de telle sorte que quand la dissolution est peu chargée, elle ne paraît pas sensiblement colorée, encore bien qu'en réalité elle le soit toujours. Ainsi, de l'eau qui contient plusieurs fois son volume d'acide hypochloreux, paraît à peu près incolore quand on la regarde dans un verre ordinaire ; mais qu'on l'introduise dans un tube étroit de 2 ou 3 décimètres de longueur, et on lui trouvera une teinte jaune bien distincte ; et cela arrive tout aussi bien à la dissolution aqueuse d'acide hypochloreux préparée par le procédé de M. Balard ou de M. Gay-Lussac, qu'à celle faite avec l'acide liquide.

Il me semble donc que l'acide hypochloreux, comme les autres gaz formés par la combinaison du chlore avec l'oxygène, est réellement coloré, et s'il n'a pas paru tel à M. Gay-Lussac, cela tient sans doute à ce qu'il ne l'a étudié que dans des dissolutions peu concentrées. Ces dissolutions, en effet, ne paraissent colorées d'une manière bien sensible que lorsqu'elles sont chargées d'une quantité assez considérable de gaz ; et quant à ce dernier, sous la pression de $0^m,38$, à laquelle M. Gay-Lussac l'avait obtenu, il ne paraît également coloré d'une manière bien nette, qu'autant qu'on en regarde un volume assez grand.

L'acide hypochloreux est beaucoup plus soluble dans l'eau qu'on ne l'avait cru. Celle-ci en dissout, à zéro, au moins deux cents fois son volume. En effet, 1 centimètre cube de cette dissolution a détruit 400 centimètres cubes de liqueur normale arsénieuse. Le chlore et l'oxygène ayant un pouvoir décolorant exactement égal dans l'acide hypochloreux, ainsi que l'a démontré M. Gay-Lussac, et la formule Cl O représentant 2 volumes de ce gaz, il s'ensuit que l'eau en dissout, comme je l'ai dit, deux cents fois son volume. En d'autres termes, 1 volume de cette dissolution décolore autant que 400 volumes de chlore. Elle marque, par conséquent, 40 000 degrés chlorométriques.

La densité du gaz hypochloreux étant 2,977, 1 litre de

ce gaz, à zéro et à $0^m,760$, pèse $3^{gr},364$; 100 parties d'eau doivent donc dissoudre 77,364 d'acide hypochloreux, ou plus des trois quarts de son poids. Ces proportions correspondent approximativement à 1 équivalent d'acide et à 6 équivalents d'eau.

La dissolution aqueuse d'acide hypochloreux a été examinée avec soin par M. Balard ; mais il ne l'avait pas obtenue, à beaucoup près, dans un aussi grand état de concentration : j'indiquerai quelques-unes de ses propriétés.

Sa couleur est jaune comme celle d'une dissolution concentrée de chloride d'or ; son odeur est pénétrante et insupportable : elle est la même que celle des chlorures décolorants, sauf son intensité, qui est beaucoup plus grande. Elle a une action très-caustique sur la peau, qu'elle désorganise et détruit rapidement, en produisant une vive douleur et une plaie profonde qui ne se cicatrise qu'avec difficulté.

L'antimoine la décompose avec rapidité ; l'arsenic s'y enflamme en produisant, dans le sein même du liquide, une belle lumière bleue. L'acide hydrochlorique, l'ammoniaque, l'acide oxalique, y produisent une effervescence des plus vives ; l'acide arsénieux s'y acidifie en produisant une suite de petites détonations.

Elle fait passer subitement le sulfure de plomb à l'état de sulfate, et cette propriété est tellement prononcée, qu'on la retrouve à un haut degré dans la dissolution étendue de cent fois son volume d'eau. On peut la mettre à profit pour blanchir des boiseries et des tableaux à la surface desquels la céruse a été noircie par des émanations sulfureuses.

La dissolution aqueuse d'acide hypochloreux produit dans les sels de protoxyde de manganèse un précipité noir, velouté, d'hydrate de peroxyde de manganèse pur.

Dans les sels de plomb, il forme un précipité d'oxyde puce.

On peut se servir avec avantage de l'acide hypochlo-

reux pour obtenir les deux oxydes précédents dans un état de division qui les rend propres à quelques réactions particulières. Des divers sels de plomb, celui qui paraît le plus propre à la préparation de l'oxyde puce, est l'acétate tribasique dissous dans une grande quantité d'eau.

Ainsi que l'a fait observer M. Balard, l'acide hypochloreux peut être placé à côté de l'eau oxygénée, par la facilité avec laquelle ses éléments se dissocient sous l'influence de certains corps, qui d'ailleurs ne lui cèdent ni ne lui prennent rien. C'est ainsi que le chlorure d'argent décompose rapidement sa dissolution aqueuse.

La décomposition facile de cet acide par l'acide hydrochlorique fournit un excellent moyen de se procurer en abondance des cristaux d'hydrate de chlore. Il suffit de refroidir à + 2 ou 3 degrés une dissolution d'acide hypochloreux, et d'y verser goutte à goutte de l'acide hydrochlorique. Le chlore éliminé s'unit à l'eau et il en résulte une si grande quantité de cristaux, que le liquide presque tout entier se solidifie.

J'ai indiqué quelles sont les conditions à remplir pour obtenir un oxyde propre à la préparation de l'acide hypochloreux. On va voir maintenant combien sont différents les résultats de l'action du chlore sur ce même oxyde, quand il a été préparé par la calcination du nitrate ou par l'oxydation directe du mercure.

L'oxyde qui provient de ces deux modes de préparation a une couleur orangée beaucoup plus foncée que celle de l'oxyde obtenu par la voie humide. Il est cristallisé en paillettes plus ou moins volumineuses ou en aiguilles microscopiques, brillantes à la lumière du soleil. Lorsqu'on soumet cet oxyde à l'action du chlore, dans des conditions semblables à celles que j'ai indiquées pour l'oxyde précipité, on n'observe aucune élévation sensible de température; la production de l'acide hypochloreux est si peu considérable que je l'ai crue nulle pendant longtemps, et ce

n'est qu'après un contact de plusieurs heures qu'il est possible de la constater. Cette inertie a lieu tout aussi bien avec des cristaux microscopiques qu'avec des lamelles volumineuses. Si, par une longue trituration, on réduit en poudre très-ténue cet oxyde de mercure, il donnera un peu plus d'acide hypochloreux ; mais, comparées aux proportions que donne l'oxyde de mercure précipité, ces quantités seront encore infiniment plus petites.

Quelle peut être la cause de ces différences qui cessent d'avoir lieu en présence de l'eau, quel qu'ait été le mode de préparation de l'oxyde de mercure? Je l'ignore ; mais je suis porté à croire qu'elles pourraient bien être dues à deux états physiques différents de cet oxyde.

L'oxyde amorphe serait seul susceptible d'être décomposé par le chlore, à la température ordinaire ou à une basse température ; l'oxyde cristallisé résisterait dans les mêmes circonstances. Ce qui me porte à émettre cette opinion, c'est que le sulfate tribasique de mercure obtenu par l'action prolongée de l'eau bouillante sur le sulfate neutre, quoique préparé par la voie humide et desséché à une basse température, ne donne pas d'acide hypochloreux lorsqu'on le met en contact avec le chlore, ou plutôt il en donne avec une lenteur extrême et de petites quantités, comme l'oxyde de mercure en cristaux. Telle est au moins la manière dont s'est comporté un échantillon de ce sous-sel mercuriel dont la structure paraissait cristallisée.

L'objection qui consiste en ce que l'oxyde de mercure cristallisé, et surtout sa poussière, donnent avec le chlore une petite quantité d'acide hypochloreux, ne me semble pas suffisante pour faire rejeter l'hypothèse précédente ; car il pourrait se faire que cet oxyde contînt la modification amorphe. Je doute que les chimistes qui répéteront mes expériences attribuent les différences que j'ai signalées à une cause purement mécanique, comme une plus grande étendue de surfaces réagissantes dans l'oxyde amorphe. Pour

mon compte, je croirais plutôt que la pulvérisation change la nature de ces surfaces ou met à nu de petites quantités d'oxyde amorphe cachées dans l'intérieur des cristaux.

Quoi qu'il en soit de cette explication, j'ai voulu voir si l'oxyde de mercure amorphe et le même oxyde cristallisé se comporteraient de la même manière sous l'influence de la chaleur.

En me rappelant que M. Wöhler a trouvé des différences considérables dans les points de fusion des mêmes composés, suivant qu'ils étaient amorphes ou cristallisés, il me paraissait à priori possible que quelque chose de semblable se manifestât dans les termes de décomposition de l'oxyde de mercure. En effet, l'oxyde amorphe sur lequel le chlore exerce une action énergique se décompose bien avant l'oxyde cristallisé. La différence est telle que si l'on place ces deux oxydes dans le même bain d'alliage, ou plus commodément dans la moufle d'un fourneau de coupelle, à une température convenablement ménagée, l'oxyde amorphe disparaît complétement, tandis qu'à peine l'autre a commencé à se décomposer.

Ainsi il est certain que le même composé, uniquement parce qu'il est amorphe ou cristallisé, cesse de manifester les mêmes réactions sur d'autres corps, et qu'il offre également de grandes différences dans le terme de sa décomposition par la chaleur. C'est le plus actif, si je puis m'exprimer ainsi, dans ses réactions, qui se décompose le premier, et cela n'est pas particulier à l'oxyde de mercure. J'ai constaté cette même propriété sur le bioxyde de manganèse amorphe et cristallisé, sur la craie et le spath d'Islande. Toujours le composé amorphe se décompose avant le même composé en cristaux.

J'espère que les expériences que j'ai citées dans ce Mémoire sont de nature à appeler l'attention des physiciens et des chimistes. Elles prouvent combien il est important d'établir une distinction, même au point de vue purement

3°. Me procurer du zinc pur ;

4°. Opérer la dessiccation d'un gaz à un terme constant et facile à contrôler.

Purification de l'acide sulfurique.

Avant même qu'il fût question de remplacer le bioxyde d'azote par l'acide azotique, pour la fabrication de l'acide sulfurique, on retrouvait toujours dans ce dernier produit les éléments des acides azotés qui prennent inévitablement naissance dans le cours de cette opération.

S'agit-il maintenant de se procurer de l'acide sulfurique pur : jusqu'ici l'on a conseillé avec raison la distillation de cet acide en présence d'une petite quantité de soufre. Or, la nécessité d'un léger excès de soufre occasionne toujours dans cette expérience la transformation d'une certaine quantité d'acide sulfurique en acide sulfureux, et, d'après les essais que j'ai été forcé de faire, j'ai pu me convaincre qu'il est aussi difficile de débarrasser, par des distillations réitérées, l'acide sulfurique de cet acide sulfureux, que de lui enlever les dernières portions d'acide azotique ou de tout autre composé azoté dont il se trouve souillé accidentellement.

L'année dernière, M. Pelouze a proposé le sulfate d'ammoniaque comme un excellent réactif pour anéantir tout l'acide azotique mêlé à l'acide sulfurique ordinaire.

Mon objet n'étant point de signaler ici les réactions pour lesquelles l'emploi d'un acide ainsi purifié deviendrait défavorable, je me borne à dire qu'il est impossible de décomposer par ébullition la totalité du sulfate d'ammoniaque introduit nécessairement en léger excès dans l'acide sulfurique à purifier. Il suffit de se rappeler que le sulfate d'ammoniaque lui-même, porté à une température convenable pour le décomposer, laisse en définitive un produit capable d'entrer en ébullition et qui retient toujours de l'ammoniaque tant qu'il reste de la matière saline dans le

vase distillatoire ; à plus forte raison le sulfate d'ammoniaque excédant sera-t-il et se trouve-t-il en effet préservé de cette décomposition par la grande masse d'acide sulfurique, ainsi que je l'ai vérifié après une ébullition prolongée.

Puisque l'état de la fabrication ne permet pas de préparer tout d'abord de l'acide sulfurique pur, je propose de tourner la difficulté en ce qui regarde l'emploi de cet acide soit pour la production de l'hydrogène pur, soit pour les expériences de médecine légale.

A cet effet, je mélange l'acide sulfurique déjà purifié par le soufre avec une faible quantité de solution aqueuse de chlore, et, pour chasser ensuite la totalité de ce dernier, ainsi que l'acide chlorhydrique produit en cette circonstance, je porte le mélange à l'ébullition pendant quelques minutes.

Quand l'acide sulfurique a passé par ces épreuves, il est complétement privé d'acides de l'azote, d'acides sulfureux et chlorhydrique.

100 grammes d'acide sulfurique ainsi purifié, délayés dans 500 grammes d'eau distillée, n'ont rien perdu de leur limpidité par l'azotate d'argent.

100 grammes de zinc distillé ont été convertis en azotate, et la dissolution suffisamment étendue d'eau ne s'est nullement troublée par le chlorure de barium. Ceci posé, j'ai attaqué 75,96 de ce même zinc, par 200 grammes d'acide sulfurique passé au soufre et au chlore. J'ai dirigé l'hydrogène dans un appareil laveur composé de sept boules, renfermant une solution de chlorure d'or ; et le gaz hydrogène n'a pas réduit la plus petite quantité de sel d'or.

Pour donner à ce résultat un caractère de certitude plus grand, j'ai répété l'expérience avec une égale quantité du même zinc et 200 grammes d'acide sulfurique, purifié par le soufre seulement ; à peine 60 centimètres cubes de gaz hydrogène avaient-ils traversé le chlorure d'or de mon appareil, que je vis se former dans la première boule

un précipité noir de sulfure d'or qui se réduisit au bout d'un jour ou deux, en or métallique, à cause du chlorure d'or excédant. A la fin de l'opération, je démontai l'appareil, puis, essayant la solution de chlorure d'or par du chlorure de barium, j'obtins en effet du sulfate de baryte insoluble malgré l'addition d'un peu d'acide chlorhydrique.

Il n'existait donc ni soufre dans le zinc; ni acide sulfureux, ni acide chlorhydrique dans l'acide sulfurique purifié par le soufre et le chlore.

J'entrepris une expérience ayant pour objet de convertir l'acide sulfurique ainsi purifié, en sulfate de chaux, et d'extraire tout l'azote des acides azotés qu'il pouvait renfermer par la tournure du cuivre.

10 grammes d'acide ainsi analysé n'ont pas donné une bulle de gaz.

La série d'opérations se résume donc en ces mots : 1° distillation de l'acide sulfurique ordinaire; 2° ébullition du produit distillé avec un peu de soufre (cette action du soufre ne s'exerce bien complétement que sur de l'acide sulfurique concentré); 3° séparation des globules de soufre et traitement de l'acide par l'eau de chlore.

On voit clairement, par cet exposé, comment MM. Fordos et Gelis, en faisant usage de zinc contenant du soufre ou plus vraisemblablement d'un acide sulfurique souillé d'acide sulfureux, ont obtenu de l'acide sulfhydrique, et comment ils ont pu croire que l'hydrogène naissant réduisait l'acide sulfurique dilué.

Après avoir démontré que l'on pouvait préparer de l'hydrogène exempt de gaz sulfhydrique en faisant usage d'acide sulfurique et de zinc purs, je dois compléter ces notions et faire connaître d'une manière précise les conditions dans lesquelles on doit se placer pour éviter que ces mêmes corps donnent de l'hydrogène sulfuré simultanément avec l'hydrogène.

Toutes les fois que, dans un appareil à hydrogène, on fait

tomber de l'acide sulfurique en quantité suffisante pour occasionner une élévation de température, avant que la totalité de l'acide introduit ne soit affaiblie par son mélange avec l'eau, la partie de l'acide non diluée, mais échauffée, agit sur le zinc comme le ferait de l'acide sulfurique à 1 et 2 at. d'eau en présence de ce métal; il y a oxydation du zinc aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfurique, formation de sulfate de zinc, d'acide sulfureux, et par suite il se produit de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, dont plus tard l'hydrogène se trouve souillé.

Cette élévation de température et l'hydratation incomplète de l'acide se réalisent toujours, si l'extrémité inférieure du tube droit conduisant l'acide se trouve à peu de distance du zinc, quel que soit, du reste, le diamètre de l'ouverture de cette extrémité.

Rien de semblable n'arrive, si l'on prend, au contraire, la précaution de faire plonger l'extrémité inférieure du tube droit à 10 centimètres de distance du zinc, ou bien encore si le tube, quoique très-voisin du métal, se trouve terminé par une pointe relevée de manière à lancer l'acide sulfurique de bas en haut avant que ce dernier n'arrive sur le zinc.

Ne confondons pas ce phénomène avec celui que M. Dumas a eu l'occasion d'observer le premier dans le cours de ses expériences sur la synthèse de l'eau, savoir, que l'hydrogène sec passant à la température de 15 degrés et au delà sur de la pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique, décompose celui-ci, en donnant naissance à de l'eau et de l'acide sulfureux en quantité notable.

Cette action de l'hydrogène, que je compare à celle du mercure et du soufre, par exemple, sur l'acide sulfurique concentré, M. Dumas l'évite en plongeant les tubes desséchants dans de l'eau glacée.

On pourrait croire, au premier abord, que c'est à une réaction du même genre qu'est due la formation de l'hydro-

gène sulfuré dans la préparation de l'hydrogène ; mais il n'en est rien : 1° parce qu'à 15 degrés l'hydrogène ne réduit pas l'acide sulfurique dilué ; 2° parce qu'à cette température, jamais, avec des produits purs, on n'obtient d'hydrogène sulfuré ; 3° parce que l'acide concentré ne donne pas d'hydrogène avec le zinc, mais bien de l'acide sulfureux, réductible ultérieurement par l'hydrogène naissant et humide.

Pour me résumer en pratique, au sujet d'une opération considérée jusqu'ici comme la plus simple de la chimie, et dont la théorie n'est cependant pas encore formée, je dirai que, pour la préparation de l'hydrogène pur, il faut avoir égard non-seulement à l'état des matières premières, mais encore à la disposition de l'appareil. De plus, je maintiens que l'hydrogène sulfuré provient ou de l'action de l'hydrogène sur le soufre du zinc quand celui-ci en contient, ou bien de la réduction de l'acide sulfureux, soit que ce composé préexiste dans l'acide sulfurique employé, soit qu'il prenne naissance par une manipulation fautive, comme celle que je viens d'indiquer.

Quant à la production du gaz sulfhydrique dans la préparation de l'hydrogène par l'acide sulfurique dilué, je dois rappeler qu'elle avait été déjà observée en 1816. Ainsi, dans les *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. II, p. 375, M. Donavan reconnut en effet, par des expériences lues à la Société kirvannienne de Dublin, que le gaz hydrogène préparé avec l'acide sulfurique ou chlorhydrique et le fer ou le zinc était toujours accompagné d'hydrogène sulfuré, et même d'acide carbonique et de phosphure d'hydrogène. M. Donavan pense, il est vrai, que le soufre ne provient pas de l'acide sulfurique ; mais j'avoue que les preuves de cette opinion manquent complétement.

Essai de l'acide sulfurique.

Sans sortir du cadre que je me suis tracé, je terminerai

par l'exposé de quelques expériences tendant à comparer la sensibilité de deux réactifs, l'un conseillé par M. Desbassayns de Richemont et l'autre signalé par M. Couerbe, sur lesquels on ne possède que des notions incomplètes.

Par une Lettre adressée le 27 avril 1835 à l'Académie des Sciences de Paris, M. Desbassayns de Richemont nous apprend d'abord que le protoxyde de fer ou le deutoxyde de cuivre, dissous dans l'acide sulfurique concentré, sont des réactifs très-efficaces pour reconnaître le bioxyde d'azote libre ou naissant, l'acide azotique et les azotates.

La première de ces dissolutions passe du rose tendre au pourpre et la seconde peut acquérir une nuance bleu violacé ou violette de tous les degrés d'intensité.

En second lieu, M. Desbassayns signale comme réactif d'une extrême fidélité, une dissolution aqueuse et concentrée de protosulfate de fer versée goutte à goutte dans quelques grammes d'acide sulfurique mélangé préalablement avec le quart de son volume du liquide qu'il s'agit d'examiner.

D'autre part, M. Desbassayns, ajournant la théorie de ces réactions, pense que du simple énoncé précédent on peut déjà conclure qu'en agitant les premières dissolutions avec du bioxyde d'azote sur le mercure, elles devront prendre une teinte rose ou violette.

Il ajoute ensuite que ces dissolutions sont complétement décolorées par les corps cédant facilement leur oxygène, tels que les acides hypoazotique, azotique, et les azotates, tandis qu'elles ne le sont point par l'acide azoteux et les azotites.

Plus loin, il affirme que la présence d'une quantité quelconque d'acide azoteux libre ou combiné, mais complétement exempt d'acide azotique, est toujours reconnue immédiatement par une goutte de protosulfate de fer.

Enfin, M. Desbassayns propose l'application de l'acide sulfurique chargé de protoxyde de fer pour laver un petit eudiomètre à mercure dans lequel on aurait préalablement

fait détoner un mélange explosif contenant 1,6 en volume de gaz supposé azoté, auquel cas il y aurait formation de traces reconnaissables d'acide azotique.

Pour choisir parmi ces assertions contradictoires, je donnerai maintenant le résumé des expériences très-précises consignées dans le tableau ci-joint.

1°. Le protosulfate de fer en dissolution est un réactif d'une sensibilité extrême, pour accuser dans l'acide sulfurique des traces d'acides azotés: voilà le fait vrai que nous devons à l'observation de M. Desbassayns ; mais ce n'est pas là un moyen spécial d'analyse quantitative, attendu que les acides azotique, hypoazotique, les azotates se comportent de la même manière en présence de l'acide sulfurique et du protosulfate de fer. De plus, la combinaison de bioxyde d'azote et de protosulfate de fer, dont s'est occupé M. Péligot, offre les mêmes caractères de coloration, quand on la mélange peu à peu à de l'acide sulfurique tout à fait pur.

2°. Lorsqu'il est question de reconnaître des quantités notables d'acides azotés libres ou combinés, l'acide sulfurique et le protosulfate de fer doivent être remplacés de préférence par l'acide chlorhydrique et la feuille d'or, portés à l'ébullition avec la liqueur.

On arrive évidemement à de bonnes indications, quand on chauffe légèrement de la tournure de cuivre en contact avec de l'acide sulfurique concentré, dont on aide l'action par une petite quantité d'eau à laquelle on a mêlé la substance à examiner. S'il arrivait que les vapeurs nitreuses, par ce procédé, ne fussent pas très-apparentes, on n'aurait qu'à les diriger par un appareil aspirateur dans de l'acide sulfurique concentré renfermant à l'avance quelques gouttes de protosulfate de fer en dissolution.

3°. Quant au sulfate de cuivre, il n'exerce, placé dans les mêmes conditions que le sulfate de fer, aucune action, même au bout de douze heures, ni sur le bioxyde d'azote, ni sur les acides oxygénés de l'azote ou leurs dérivés salins. Si

M. Desbassayns a observé une coloration, c'est qu'infailliblement son sulfate de cuivre n'était pas exempt de fer. De même, s'il en a observé une avec le bioxyde d'azote, c'est que la cloche remplie de bioxyde d'azote n'avait pas été purgée d'air par des lavages au bioxyde d'azote, ou bien que ses dissolutions n'étaient pas privées d'air.

4°. Enfin, la sensibilité du protosulfate de fer, à l'égard d'un acide sulfurique mélangé à des acides hypoazotique, azotique ou à des nitrates métalliques, accuse jusqu'à $\frac{2}{1000000}$ de ces composés. La narcotine, préconisée dans ces derniers temps, lui est bien inférieure.

10,000 parties SO^3H^1O et 7 d'acide { hypoazotique, azotique, ou son équivalent en azotate } { rouge vineux intense par le protosulfate de fer. / rouge intense avec la narcotine. }

1,000,000 parties SO^3H^1O, plus 8 d'acide azoté..... { rouge manifeste av. le protosulfate. / jaune d'ambre par la narcotine. }

1,000,000 parties SO^3H^1O, plus 7 d'acide azoté..... { rouge affaibli avec le protosulfate. / jaune d'ambre par la narcotine. }

1,000,000 parties SO^3H^1O, plus 4 d'acide azoté..... { colorat. rouge sensible avec le protosulfate. / jaune d'ambre par la narcotine. }

1,000,000 parties SO^3H^1O, plus 3 d'acide azoté..... { rose très-affaibli av. le protosulfate / jaune d'ambre par la narcotine. }

1,000,000 parties SO^3H^1O, plus 2 d'acide azoté..... { coloration rose à peine sensible. / jaune d'ambre par la narcotine. }

5,000,000 parties SO^3H^1O, plus 3 d'acide azoté..... { coloration équivoque. / jaune d'ambre par la narcotine. }

A la première inspection de ce tableau, on s'étonne avec raison de ne pas voir la narcotine présenter des colorations de plus en plus dégradées, à mesure que les proportions d'acide azoté s'affaiblissent.

Il est à remarquer, en outre, que les nuances des liquides traités par la narcotine se foncent considérablement en quelques heures, tandis que celles des liqueurs essayées par le protosulfate de fer s'effacent de plus en plus.

Malgré cette opposition de résultats entre les deux réactifs, il est facile de faire un choix au moyen de l'expérience suivante : si l'on prend de l'acide sulfurique purifié par le soufre et le chlore, et si l'on y ajoute, avec les précautions indiquées plus bas, du protosulfate de fer, rien ne se produit ; tandis qu'en faisant tomber de la narcotine pulvérisée à la surface d'une même quantité d'acide sulfurique recouvert de quelques gouttes d'eau, et faisant le mélange lentement, on obtient encore une teinte jaune d'ambre qui passe au rouge orangé, au bout d'une heure environ.

Il faut donc proscrire ce dernier réactif comme infidèle, et conserver le protosulfate de fer.

Voici maintenant les précautions qui se prêtent le mieux au succès de l'expérience.

Opérer sur 50 grammes au moins d'acide sulfurique, verser à la surface $0^{gr},35$ d'eau distillée, laisser dissiper la chaleur produite par le contact des deux liquides, puis ajouter une dizaine de gouttes de protosulfate de fer et faire le mélange avec lenteur pour éviter toute élévation de température capable de détruire le composé violet qui prend naissance lorsqu'il existe un acide azoté dans l'acide sulfurique.

Analyse du zinc du commerce.

Passons à l'analyse d'un zinc du commerce. Si elle avait due être faite à la manière ordinaire, j'aurais passé sous silence les détails d'opération ; mais le zinc chimiquement

pur présente dans sa préparation des difficultés réelles, et d'ailleurs il dégage de l'hydrogène avec une lenteur excessive. Il a donc fallu remonter aux notions que l'on possède aujourd'hui sur la formation des minerais de zinc, de leurs minéraux d'association, et sur les procédés d'extraction en pleine activité, pour découvrir dans le zinc ordinaire des traces de corps qui auraient échappé à une investigation moins rigoureuse, et en tenir compte dans la préparation de l'hydrogène.

Les mines de zinc oxydé silicifère et de zinc carbonaté sont à la fois les plus répandues et les plus abondantes, en même temps qu'elles partagent le même gisement. Ces deux espèces minéralogiques, le plus communément exploitées, se trouvent ordinairement accompagnées de sulfures de zinc, de fer, de cuivre, d'argent; d'oxydes de fer, de manganèse. Mais, par cette raison que la réduction des minerais de zinc opérée, soit dans les creusets, soit dans les cylindres, résulte d'une réaction chimique entre la calamine grillée, le charbon de bois, le sel marin et souvent même une petite quantité de potasse introduite à dessein, j'ai dû soupçonner d'abord dans le zinc du commerce l'existence du fer, du plomb, du cuivre, du cadmium, de l'étain, de l'arsenic, du soufre et peut-être aussi du potassium ou du sodium, soit à cause de la volatilité de quelques-uns de ces corps, soit à cause du transport mécanique de quelque autre, soit enfin par suite de l'action simultanée du zinc et du charbon à une température élevée sur le silicate de potasse et de soude qui peuvent se produire en cette circonstance. Ceci posé, voici la description des expériences analytiques.

Recherche du potassium et du sodium. — On a traité 36 grammes de zinc ordinaire par de l'acide sulfurique affaibli et purifié par le soufre; la réaction étant terminée, on a étendu la solution d'un litre d'eau distillée, afin de la précipiter par un léger excès d'hydrosulfate d'ammoniaque.

Après un certain nombre de décantations, toutes les liqueurs de lavage réunies ont été soumises d'abord à la concentration dans une capsule de porcelaine, puis acidifiées successivement par de l'eau régale, de l'acide chlorhydrique, jusqu'à disparition d'acide azotique, et enfin évaporées à siccité dans un vase de platine.

Élevant alors suffisamment la température pour volatiliser et décomposer tous les sels ammoniacaux, il n'est resté au fond du vase que des traces de sulfate de chaux provenant des 8 à 10 litres d'eau distillée employée aux lavages.

J'ai poussé la précaution jusqu'à essayer isolément, par évaporation à siccité, de l'acide sulfurique, de l'hydrosulfate d'ammoniaque et de l'eau distillée en quantités égales à celles dont je m'étais servi pour cette expérience. Aucun réactif n'a pu déceler dans le résidu la présence de la moindre quantité de potasse.

Recherche du plomb. — 100 grammes de zinc étant attaqués par de l'acide sulfurique pur, on a encore étendu la solution d'un litre d'eau, laissant alors déposer l'alliage de plomb, fer et carbone, jusqu'à limpidité parfaite du liquide surnageant; on a siphoné.

Dès que l'alliage fut complétement lavé, on l'a dissous dans de l'eau régale, car l'acide azotique l'oxyde difficilement. Évaporant ensuite à siccité les deux chlorures, reprenant par l'eau et précipitant par le sulfate de soude, on a dosé le plomb à l'état de sulfate dès que celui-ci fut bien exempt de sulfate de soude et de chlorure de fer. On a obtenu $1^{gr},005$ de sulfate de plomb $= 0^{gr},685$ de plomb métallique.

Recherche du cadmium. — J'ai essayé l'action d'un courant d'acide sulfhydrique sur la dissolution de sulfate de zinc qu'on avait mise à part; mais elle est restée incolore et transparente.

Il ne s'était donc pas formé traces de sulfate de plomb, ce qui peut arriver quand l'acide sulfurique contient de

l'acide azotique. Il n'existait donc pas non plus de cadmium dans le zinc analysé.

Recherche de l'étain. — Pour m'assurer que l'alliage de plomb, fer et carbone ne renfermait ni étain, ni cuivre, j'ai redissous 100 grammes de zinc, afin de recueillir, comme précédemment, l'alliage insoluble, et de le convertir en chlorures, puis en azotates par un excès d'acide azotique.

Évaporant alors à siccité, j'ai obtenu un résidu entièrement soluble dans l'eau. Précipitant cette solution par l'ammoniaque, chauffant pour chasser l'excès d'alcali, filtrant pour séparer les oxydes de plomb, de fer, puis évaporant à sec et décomposant le nitrate d'ammoniaque, il n'est rien resté au fond du vase. Il n'y avait donc ni cuivre, ni étain, dans l'alliage de fer et plomb mentionné plus haut.

Recherche du soufre et de l'arsenic. — Restait donc à découvrir le soufre et l'arsenic: j'ai converti 100 grammes de zinc en chlorure par l'eau régale, puis j'ai versé dans ce chlorure étendu d'eau un peu de chlorure de barium. Aucune trace de sulfate de baryte n'ayant apparu, j'en ai conclu que le zinc était exempt de soufre.

Quant à l'arsenic, j'ai déjà fait connaître son absence, par l'emploi de l'appareil laveur rempli de chlorure d'or destiné à l'épuration par lavage du gaz hydrogène provenant de $75^{gr},96$ de zinc traité par de l'acide sulfurique tout à fait pur. Je ne reviendrai donc pas sur cette expérience. Mais, comme il faut toujours se défier des résultats fournis par des méthodes nouvelles d'expérimentation, j'ai voulu, par une autre marche analytique, acquérir une conviction complète sur l'absence de l'arsenic dans le zinc et sur le degré de confiance que mérite l'acide sulfhydrique comme réactif de l'acide arsénieux.

Dans trois flacons bouchant à l'émeri, et numérotés 1,

2, 3, on a versé 50 grammes d'acide sulfurique pur, et 300 grammes d'eau, plus 9 grammes de zinc pour le numéro 1, 18 pour le numéro 2, et 36 pour le numéro 3. La réaction étant accomplie, on a mélangé avec chaque liqueur filtrée 10 centimètres cubes d'une solution titrée contenant rigoureusement $0^{gr},001$ d'acide arsénieux, puis on y a dirigé jusqu'à saturation un courant d'acide sulfhydrique.

Le lendemain, un précipité jaune, très-faible, s'était déposé dans le vase numéro 1; un dépôt plus pâle et plus abondant se trouvait dans le numéro 2; un dépôt plus pâle encore, et très-abondant, existait dans le numéro 3. Tous étant lavés convenablement, on les a traités par l'acide chlorhydrique un peu affaibli pour décomposer le sulfure de zinc; reprenant ensuite chaque résidu par l'ammoniaque, pour dissoudre le sulfure d'arsenic et en séparer le soufre, il s'en est toujours suivi, après saturation de la liqueur ammoniacale, lavage et dessiccation du précipité, un résidu de sulfure d'arsenic du poids de $0^{gr},0012$, ce qui équivaut à $0^{gr},001$ d'acide arsénieux.

Pour terminer cette analyse, je distillai 100 grammes de zinc dans un courant d'hydrogène pur et desséché.

Cette expérience fut suivie d'un plein succès, car du premier coup j'obtins un résidu composé de la même quantité de fer trouvée par voie humide, d'une faible dose de carbone, et d'une proportion un peu moindre de plomb; cela se conçoit eu égard à la volatilité de ce dernier dans un courant de gaz.

Désirant faire servir ce résidu à l'analyse quantitative du fer et du carbone, j'ai porté la nacelle qui le renfermait dans un tube en porcelaine, muni à l'une de ses extrémités d'une cornue à chlorate en fusion, et terminé à l'autre par un appareil destiné à la condensation de l'acide carbonique et de l'eau empruntée à la solution de potasse par le gaz oxygène excédant.

En définitive, on a retiré :

Acide carbonique.....	0,018=0,0036 carbone
Fer.....	0,142
Plomb.....	0,429

En soumettant à une deuxième distillation dans le gaz hydrogène le zinc provenant de cette première opération, j'ai pu m'en procurer qui ne renfermait plus que $\frac{12}{1\,000\,000}$ de plomb. En effet, $33^{gr},5$ de ce zinc ont fourni $0^{gr},006$ de sulfate de plomb, c'est-à-dire $0^{gr},0042$ de plomb. Dans cet état de pureté, il faut vingt-quatre heures pour attaquer à froid 6 grammes de zinc par l'acide sulfurique.

Récapitulation faite, le zinc dont je me suis servi pour toutes mes expériences contient :

Carbone.....	0,003	Comme produit d'industrie, c'est un métal d'une grande pureté.
Fer.....	0,142	
Plomb.....	0,685	
Zinc.....	99,170	
	100,000	

En parlant de la purification du zinc, je n'ai fait qu'énoncer le principe de la distillation dans l'hydrogène. Je reviens à dessein sur les détails, parce que, indépendamment de sa facilité d'exécution, cette expérience peut rendre quelques services à la chimie de précision. C'est ainsi que j'ai préparé d'autres métaux purs, entre autres du cadmium, du bismuth, de l'antimoine et du plomb.

L'appareil se compose d'un flacon de Woolf à deux tubulures : l'une porte un tube droit pour l'introduction de l'acide sulfurique purifié par le soufre et le chlore ; l'autre est surmontée d'un tube coudé, dont la branche horizontale porte deux petites boules, et s'adapte au moyen de tubes en caoutchouc à un tube laveur chargé de potasse en dissolution ; celui-ci est à son tour suivi de deux tubes en U très-grands, remplis de chlorure de calcium récemment calciné.

Vient ensuite le tube à porcelaine contenant quatre nacelles, dont les deux premières sont remplies de zinc fondu, et les deux autres restent vides. Enfin, l'autre extrémité du tube s'adapte à un dernier appareil desséchant, terminé lui-même par un tube à un angle qui peut plonger à différentes profondeurs dans de l'acide sulfurique, selon qu'il est nécessaire d'augmenter la force élastique du gaz dans l'intérieur de l'appareil.

Au moyen de ces dispositions, l'hydrogène perd d'abord la presque totalité de la vapeur d'eau qu'il avait emportée ; passant ensuite sur le zinc en fusion, il se sature de vapeurs métalliques, et les dépose plus loin sur les parois du tube en porcelaine.

Quant aux précautions à prendre pour conduire à bonne fin cette opération, elles consistent à distiller sous la pression ordinaire lorsqu'il s'agit de vapeurs très-pesantes, comme celles de l'antimoine ; à augmenter au contraire la pression intérieure lorsqu'on distille un métal plus volatil, tel que le cadmium, à maintenir le dégagement d'hydrogène jusqu'au refroidissement complet du tube de porcelaine. En procédant ainsi, on isole les métaux volatils de ceux qui sont fixes, pour la température à laquelle on opère ; on peut également enlever à un métal fusible le peu de soufre et d'arsenic qu'il contient, ainsi que je l'ai fait pour l'antimoine du commerce et le plomb pauvre des essayeurs. C'est ainsi que j'ai obtenu du zinc et du cadmium en petits sphéroïdes terminés par des facettes curvilignes et concaves, très-symétriquement inclinées entre elles.

Poids atomique du zinc.

Comparons maintenant les résultats de l'oxydation directe du zinc pur avec ceux du zinc commercial, dont j'ai donné plus haut l'analyse.

1°. 10 grammes zinc ordinaire ont fourni 12,408 oxyde;

2°. 9gr,809 zinc purifié par trois distillations, ont produit 12,180 oxyde.

En prélevant sur le zinc de l'expérience numéro 1 le fer et le plomb décélés par l'analyse, et faisant la même correction à l'égard de l'oxyde, les nombres qui précèdent se changent en ceux-ci :

$$1°.\ 9^{gr},917 \text{ zinc pur} = 12,3138 \text{ oxyde pur} \begin{cases} 9,917 \text{ zinc;} \\ 2,3968 \text{ oxyde;} \end{cases}$$

$$2°.\ 9^{gr},809 \text{ zinc pur} = 12,1800 \text{ oxyde pur} \begin{cases} 9,809 \text{ zinc,} \\ 2,371 \text{ oxyde;} \end{cases}$$

d'où l'on tire :

$$2,3968 : 100 :: 9,917 : x = 413,7,$$
$$2,3710 : 100 :: 9,809 : x = 413,7.$$

Cette oxydation directe s'est faite comme il suit :

On a pris un poids connu de zinc ordinaire, et, après l'avoir dissous dans l'acide azotique faible, on a concentré à siccité dans un creuset de platine, puis calciné jusqu'à ce que le poids fût constant trois fois de suite, avec la précaution toutefois de placer le vase dans un creuset en terre dont les bords bien dressés coïncident parfaitement avec la surface aplanie de son couvercle.

L'oxyde ainsi préparé ne contenait pas trace de principes azotés.

Malgré la concordance absolue de ces expériences et la constance parfaite du poids de l'oxyde après chaque calcination nouvelle, j'ai dû m'assurer, par une autre marche, de la fixité de ce rapport.

On a donc pesé 100 grammes de zinc ordinaire que l'on a convertis en sulfate, de manière à obtenir un litre de dissolution.

Le poids de celle-ci étant de 1420gr,7, on en prit succes-

sivement 40 et 30 grammes qui, après évaporation et calcination avec les précautions ci-dessus mentionnées, laissèrent constamment un oxyde tout à fait exempt d'acides sulfurique et sulfureux.

Cet oxyde, comme il est aisé de s'en rendre compte, n'a dû supporter que la déduction relative à l'oxyde de fer, car dans l'action de l'acide sulfurique sur le zinc, le plomb reste en totalité au fond du vase.

Ainsi, contrairement à ce que nous enseignent les ouvrages de chimie, le sulfate de zinc est complétement réductible en oxyde par la chaleur rouge d'un fourneau de laboratoire.

Voici les nombres de ces expériences :

30 grammes dissolution = 2,450 zinc ordinaire = 2,983 oxyde,
40 grammes dissolution = 3,224 zinc ordinaire = 3,974 oxyde.

Ce qui donne, tout corrigé :

$$2{,}398 \text{ zinc pur} = 2{,}978 \text{ oxyde pur} \begin{cases} 2{,}398 \text{ zinc,} \\ 0{,}580 \text{ oxyde.} \end{cases}$$

$$3{,}197 \text{ zinc pur} = 3{,}968 \text{ oxyde pur} \begin{cases} 3{,}197 \text{ zinc,} \\ 0{,}771 \text{ oxyde.} \end{cases}$$

d'où l'on tire :

$$0{,}58 : 100 :: 2{,}398 : x = 413{,}5,$$
$$0{,}771 : 100 :: 3{,}197 : x = 414{,}6.$$

414 est donc le nombre proportionnel du zinc déduit de ces quatre expériences. On peut se demander si, pendant la décomposition de l'azotate de zinc ou du sulfate, les vapeurs nitreuses ou le gaz sulfureux mêlé d'oxygène n'ont pas entraîné mécaniquement quelques particules d'oxyde de zinc.

A cela je n'ai qu'une réponse à faire, c'est que la décomposition a été conduite avec lenteur; d'un autre côté, comme il est impossible de régler une température rouge, il est

probable que si les résultats avaient dû varier, la différence eût été d'un ordre supérieur à celle qu'ils présentent.

Enfin, je dirai qu'en admettant la perte d'une certaine quantité d'oxyde, il faudrait alors supposer le poids de l'oxyde plus élevé qu'il ne l'est de fait; auquel cas la différence entre le poids de cet oxyde et celui du zinc qui l'a fourni représenterait une plus grande quantité d'oxygène fixé; d'où il s'ensuivrait une petite diminution pour le nombre proportionnel du zinc.

Je donnerai pourtant, dans un prochain Mémoire, des raisons qui s'opposent à ce que l'on prenne pour le nombre proportionnel du zinc un chiffre au-dessous de 414.

En résumé, je conclurai :

1°. Que le nombre proportionnel du zinc doit être fixé à 414;

2°. Que l'acide sulfhydrique et le chlorure d'or, employés avec les précautions indiquées, sont des réactifs jouissant d'une délicatesse maintenant éprouvée dans le cas d'analyse minérale pour découvrir l'acide arsénieux en dissolution en présence du zinc et de l'acide sulfurique.

Considérations relatives à l'action chimique de la lumière,

PAR M. ARAGO.

Une lettre de M. *Edmond Becquerel* a donné lieu, au sein de l'Académie des Sciences, à une communication verbale de M. Arago que nous allons reproduire le plus fidèlement possible :

Peu de temps après le vote de la loi qui accordait une récompense nationale à MM. Daguerre et Niépce, il se manifesta, dans une petite portion du public, des opinions, à

mon avis très-erronées, et qui, cependant, m'imposèrent le devoir de montrer que la nouvelle découverte ne devait pas être seulement considérée du point de vue artistique, et qu'elle enrichirait la Physique de moyens d'investigation très-précieux. Tel fut le but d'une Note qui parut dans le *Compte rendu* de la séance *du* 19 AOUT 1839. Elle était ainsi conçue :

« Voici une application dont le Daguerréotype sera sus-
» ceptible, et qui me semble très-digne d'intérêt :

» L'observation a montré que le spectre solaire n'est pas
» continu, qu'il y existe des solutions de continuité trans-
» versales, des raies entièrement noires. Y a-t-il des solu-
» tions de continuité pareilles dans les rayons obscurs qui
» paraissent produire les effets photogéniques ?

» S'il y en a, correspondent-elles aux raies noires du
» spectre lumineux ?

» Puisque plusieurs des raies transversales du spectre
» sont visibles à l'œil nu, ou quand elles se peignent sur la
» rétine sans amplification aucune, le problème que je viens
» de poser sera aisément résolu. »

Cette solution, très-facile, du problème que je m'étais proposé, je ne pouvais pas, en 1839, la chercher expérimentalement moi-même, l'ancienne chambre obscure de l'Observatoire ayant alors reçu une autre destination, et la nouvelle n'étant pas encore construite. Au reste, je dois supposer que mon appel fut entendu. J'ai appris, en effet, que la Société royale reçut, le 20 février 1840, un Mémoire de sir John Herschel où la question est effleurée, et chacun se rappelle ici que M. Edmond Becquerel entretint l'Académie de ce même sujet, dans la séance du 13 juin 1842. M. Herschel, n'ayant pas pu disposer d'un héliostat, crut ne point devoir se prononcer positivement sur l'existence des stries dans l'image photographique du spectre. M. Ed. Becquerel, au contraire, projeta sur sa plaque io-

durée un spectre stationnaire, et vit nettement, après l'expérience, dans la région de la plaque que ce spectre occupait, des stries transversales le long desquelles la matière chimique était restée intacte, ou du moins n'avait reçu aucune modification perceptible. Il reconnut, de plus, que ces stries correspondaient exactement aux lignes sombres du spectre lumineux.

Au premier aperçu, l'expérience dont je viens de parler aurait pu sembler superflue : le résultat obtenu n'était-il pas, en effet, de vérité nécessaire? Comment attendre des actions photogéniques là où la lumière manquait entièrement?

Voici ma réponse : Il n'est nullement démontré que les modifications photogéniques des substances impressionnables, résultent de l'action de la lumière solaire elle-même. Ces modifications sont peut-être engendrées par des radiations obscures mêlées à la lumière proprement dite, marchant avec elle, se réfractant comme elle. En ce cas, l'expérience prouverait, non-seulement que le spectre formé par ces rayons invisibles n'est pas continu, qu'il y existe des solutions de continuité, comme dans le spectre visible, mais encore que dans les deux spectres superposés ces solutions *se correspondent exactement.* Ce serait là un des plus curieux, un des plus étranges résultats de la Physique.

Introduisons dans la discussion un élément dépendant de la vitesse de la lumière, et les conséquences de l'observation ne seront pas moins intéressantes.

Je montrai, il y a bien des années, que les rayons des étoiles vers lesquelles la Terre marche, et les rayons des étoiles dont la Terre s'éloigne, se réfractent exactement de la même quantité. Un tel résultat ne peut se concilier *avec la théorie de l'émission*, qu'à l'aide d'une addition importante à faire à cette théorie, dont la nécessité s'offrit jadis à mon esprit, et qui a été généralement bien accueillie par

les physiciens: il faut admettre que les corps lumineux émettent des rayons de toutes les vitesses, et que les seuls rayons d'une vitesse déterminée sont visibles, qu'eux seuls produisent dans l'œil la sensation de lumière. Dans la théorie de l'émission, le rouge, le jaune, le vert, le bleu, le violet solaires sont respectivement accompagnés de rayons pareils, mais obscurs par défaut ou par excès de vitesse. A plus de vitesse correspond une moindre réfraction, comme moins de vitesse entraîne une réfraction plus grande. Ainsi, chaque rayon rouge visible est accompagné de rayons obscurs de la même nature, qui se réfractent les uns plus, les autres moins que lui: ainsi *il existe des rayons dans les stries noires* de la portion rouge du spectre; la même chose doit être dite des stries situées dans les portions jaunes, vertes, bleues et violettes. L'expérience ayant montré que les rayons contenus dans les stries sont sans effet sur les substances impressionnables, il se trouve établi que toute augmentation ou diminution de vitesse enlève aux rayons lumineux les propriétés photogéniques dont ils étaient primitivement doués; que les rayons solaires cessent d'agir chimiquement à l'instant même où ils perdent, par un changement de vitesse, la faculté de produire sur la rétine les sensations lumineuses. Je n'ai pas besoin de faire ressortir tout ce qu'il y a de curieux dans un mode d'action chimique de la lumière, dépendant de la vitesse des rayons.

Le lundi même où M. Ed. Becquerel présenta à l'Académie le résultat de l'expérience que j'avais proposée deux ans et dix mois auparavant, je l'invitai publiquement à la recommencer, en s'imposant des conditions nouvelles qui semblaient devoir jeter du jour sur la manière dont la vitesse modifie l'action chimique de la lumière. Je fis remarquer que les rayons solaires se mouvant de plus en plus vite à mesure que les milieux qu'ils traversent sont plus réfringents, on arriverait à quelque résultat utile, en étudiant, comparativement et simultanément, l'action du

spectre sur la plaque iodurée plongée par moitié dans deux milieux très-dissemblables : dans de l'eau et de l'air, par exemple. M. Ed. Becquerel voulut bien suivre cette idée. Voici la lettre qu'il m'écrivit à la date du 25 novembre 1842.

« Lorsque vous avez eu la complaisance de présenter à » l'Académie des Sciences, au mois de juin dernier, mon » Mémoire sur la constitution du spectre solaire, vous avez » bien voulu m'indiquer une expérience à faire dans le but » de savoir si, lorsqu'une substance impressionnable à l'ac- » tion des rayons solaires est plongée dans un milieu autre » que l'air, le changement de vitesse des rayons solaires, » au passage de l'air dans ce milieu, ne déplaçait pas la » position des raies ou des stries transversales du spectre » des rayons chimiques.

» Je me suis empressé aussitôt de faire ces expériences, » en commençant par employer de l'eau comme nouveau » milieu. Mon départ pour la campagne m'a forcé de les » interrompre. Je comptais à mon retour les reprendre » avant d'en faire connaître le résultat, mais le mauvais » état de la saison ne m'a pas encore permis de donner suite » à mon projet; j'ai l'honneur, néanmoins, de vous adres- » ser le résultat de deux expériences que j'ai faites, avec la » description du procédé que j'ai suivi.

» J'ai fait usage d'une petite cuve à eau en cristal, à bords » bien plans, et d'une plaque préparée à la manière de » M. Daguerre, que l'on peut placer verticalement dans » la cuve, de manière à ce que sa surface soit parallèle à » la face antérieure de la cuve. Dans les deux expériences, » la distance entre la plaque iodurée et cette face a été d'un » centimètre. On introduit alors dans une chambre obscure » un faisceau de rayons solaires à travers une fente étroite » pratiquée dans le volet; on réfracte ces rayons à travers » un prisme de flint bien pur, devant lequel se trouve pla- » cée une lentille à long foyer, de façon à obtenir un spectre » solaire par projection avec toutes ses raies. Une fois ce

» résultat obtenu, on place devant la route du rayon ré-
» fracté, la cuve à eau, de manière à ce que le spectre se
» dessine bien horizontalement avec toutes ses raies sur la
» plaque iodurée et de sorte que les rayons violets entrent
» normalement à la face antérieure de la cuve. On a eu
» soin, avant de commencer l'expérience, de verser dans
» cette cuve de l'eau jusqu'à ce que son niveau coupe lon-
» gitudinalement en deux parties égales l'image du spectre.

» Si, au bout d'une ou deux minutes d'action, on en-
» lève la plaque, en l'exposant à la vapeur mercurielle, on
» voit l'image du spectre se dessiner depuis la limite du vert
» et du bleu jusque bien au delà de l'extrême violet; et,
» comme je l'ai dit dans le Mémoire, cette image a toutes
» ses raies semblables à celles du spectre lumineux pour les
» portions de même réfrangibilité. Eh bien! on n'aperçoit
» aucune différence bien sensible entre l'image du spectre
» sur la portion de la plaque qui est restée dans l'air et celle
» qui s'est formée sur la portion qui a séjourné dans l'eau;
» les raies de ces deux portions de spectre semblent très-
» bien dans le prolongement l'une de l'autre, excepté tou-
» tefois dans les portions extrêmes du spectre chimique, à
» droite et à gauche, où les raies de l'image qui s'est pro-
» duite dans l'eau semblent se resserrer un peu entre elles.
» Cela me paraît devoir être attribué à la réfraction des
» rayons obliques.

» Ces deux expériences tendent à montrer que la nature
» du milieu dans lequel est plongée la substance chimique-
» ment impressionnable à l'action des rayons solaires, ne
» modifie pas l'action de ceux-ci, de sorte que l'impression
» du spectre solaire sur cette substance présente toujours les
» mêmes raies et aux mêmes places.

» Lorsque le temps le permettra, je compte reprendre
» ces expériences, les varier, et parvenir peut-être à des
» résultats plus concluants.

» J'ai l'honneur d'être, etc. »

Voilà donc les rayons solaires se comportant exactement de même dans l'air et dans l'eau. Dans l'air, cependant, suivant le système de l'émission, la lumière se meut beaucoup moins vite que dans l'eau. La vitesse est donc ici sans influence, conséquence qui, au premier aspect, semble en contradiction manifeste avec ce que nous avons déduit de la première expérience. Les deux résultats, toutefois, ne sont pas inconciliables. Une nouvelle hypothèse peut, ce me semble, les faire concorder. Au reste, chacun va en juger :

La vitesse avec laquelle un rayon lumineux *traverse* un corps donné, dépend exclusivement de la réfringence de ce corps et de la *vitesse d'émission du rayon,* de la vitesse qu'il avait dans le vide. Le rayon qui arrive à la surface de la couche d'iode à travers l'eau, possède, au point où il rencontre cette surface, une vitesse supérieure à celle qu'avait au même point le rayon qui se mouvait à travers l'air ; mais *dans l'intérieur même de la couche*, à une profondeur suffisante, les deux rayons ont exactement les mêmes vitesses. Faisons dépendre les phénomènes photogéniques, non d'une action exercée à la surface, mais d'une action naissant dans l'intérieur de la couche, et toute difficulté disparaît. Seulement, chose singulière, nous sommes amenés forcément à établir une distinction essentielle entre l'intérieur et la surface d'une couche dont l'épaisseur est d'une petitesse incroyable.

En envisageant ainsi les phénomènes photogéniques, comme des exemples d'actions *moléculaires* susceptibles d'évaluations précises, tout le monde sentira combien il serait intéressant d'intercaler des chiffres dans les raisonnements généraux que je viens de présenter. On atteindra ce but en complétant d'abord les expériences à l'aide desquelles M. Dumas avait commencé à déterminer l'épaisseur de la couche d'iode sur laquelle se forment les images daguerriennes, d'après les pesées comparatives d'une large plaque argentée

avant et après son ioduration. On portera ensuite dans l'observation des positions relatives des raies obscures tracées sur la matière impressionnable, toute l'exactitude possible, même en s'aidant s'il le faut du microscope; enfin, au lieu de passer, par un saut brusque, de l'air à l'eau, on comparera les positions relatives des stries produites dans deux milieux légèrement différents en densité ou en réfringence. Dès à présent, *dans le système de l'émission*, les conséquences suivantes découlent rigoureusement de la discussion à laquelle je viens de me livrer :

Si les effets photogéniques de la lumière solaire résultent exclusivement de l'action de rayons obscurs mêlés aux rayons visibles, marchant comme eux et avec des vitesses du même ordre, les spectres superposés de ces deux espèces de rayons, ont leurs solutions de continuité exactement aux mêmes places ;

Si les rayons visibles produisent les effets photogéniques en totalité ou en partie, cette propriété est tellement inhérente à leur vitesse, qu'ils la perdent également quand cette vitesse s'accroît et quand elle diminue ;

Les effets photogéniques de la lumière solaire, soit qu'ils proviennent de rayons visibles ou de rayons invisibles, ne peuvent pas être attribués à une action exercée à la surface de la couche impressionnable : c'est à l'intérieur de la matière qu'on doit chercher le foyer de ce genre d'action.

Les conclusions précédentes pourront être étendues quand on connaîtra l'épaisseur de la moindre couche d'iode dans laquelle s'engendrent les phénomènes daguerriens ; quand il sera possible de comparer cette épaisseur à la longueur des *accès* ou à celle des ondes lumineuses.

Recherches sur la salicine;

PAR M. CH. GERHARDT.

Le poids atomique du carbone ayant été si considérablement modifié depuis les recherches de MM. Dumas et Stas, il m'a paru nécessaire de reprendre l'analyse de la salicine, en complétant la combustion à l'aide de l'oxygène gazeux.

I. 0,222 de salicine parfaitement pure ont donné 0,450 acide carbonique et 0,130 eau.

II. 0,505 provenant d'une autre portion, ont donné 1,023 acide carbonique, et 0,297 eau.

Ces nombres s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone.....	55,28	55,24
Hydrogène...	6,50	6,53
Oxygène.....	38,22	38,23
	100,00	100,00

Voici les quotients de ces nombres divisés par leurs poids atomiques :

				En centièmes.
Carbone.....	1474	=	84 at.	55,3
Hydrogène...	1040	=	56	6,2
Oxygène.....	382	=	22	38,5

Ces analyses s'accordent donc entièrement avec la formule proposée par M. Piria pour la salicine ; j'ai vainement essayé d'en substituer une autre plus simple et qui se rapprochât davantage de la composition de l'hydrure de salicyle. Remarquons toutefois que la composition

$$C^{84}H^{66}O^{22}$$

correspond à celle d'un hydrate d'hydrure de salicyle

$$3\,C^{28}H^{12}O^{4} + 10\,Aq.$$

Je ne pense pas cependant que telle soit la constitution de la salicine, bien que ce corps fournisse, par la distillation sèche, de l'eau et de l'hydrure de salicyle, dont la présence dans le produit distillé se constate aisément au moyen d'un

persel de fer ; car ces deux produits ne s'obtiennent seuls qu'au commencement de la réaction, en même temps que le résidu brunit de plus en plus ; et si l'on pousse plus loin la réaction, les produits se compliquent et finissent par laisser un abondant résidu de charbon.

Lorsqu'on chauffe de la salicine dans un bain d'huile à 260 degrés, il passe de l'eau, une matière huileuse (hydrure de salicyle) qui se concrète en une masse jaune par la potasse et noircit avec les sels de fer, ainsi que quelques vapeurs acides ayant l'odeur du caramel. Il reste dans la cornue un résidu jaune, insoluble dans l'eau.

L'hydrure de salicyle est évidemment un produit de l'oxydation d'une partie des éléments de la salicine, et, dans la distillation de celle-ci, cette oxydation s'effectue aux dépens de son propre oxygène.

L'action que la potasse en fusion exerce sur la salicine prouve, ainsi que les nombreuses observations de M. Piria, que cette substance se compose pour ainsi dire de deux parties bien distinctes, de sorte que dans toutes les réactions tant soit peu énergiques, elle fournit toujours des produits appartenant à deux séries bien différentes. Rappelons-nous, en effet, que l'acide chromique décompose la salicine, d'une part, en hydrure de salicyle, et d'autre part, en acide formique et en acide carbonique ; l'acide sulfurique produit de la salirétine et du sucre de raisin ; enfin, je démontrerai moi-même que la potasse fondante transforme la salicine en acide salicylique, acide oxalique et acide carbonique. Or, l'acide carbonique, l'acide formique, l'acide oxalique, s'obtiennent directement par l'oxydation du sucre ; de même la salirétine, comme je le ferai voir plus bas, appartient à la même série que l'hydrure de salicyle.

La salicine peut, sous ce rapport, se comparer à l'amygdaline ($C^{80}H^{54}Az^2O^2$), dont la molécule, tout aussi complexe que la sienne, se dédouble, sous l'influence des agents puissants, en plusieurs produits appartenant à trois séries par-

ticulières, savoir, en sucre, en hydrure de benzoïle et en acide prussique.

Acide salicylique.

Cet acide, obtenu par MM. Piria et Lœwig avec l'hydrure de salicyle, et plus tard par M. Delalande avec la coumarine, paraît se produire souvent dans les réactions organiques.

Je l'ai obtenu directement en traitant la salicine par la potasse fondante, et ce procédé est même infiniment préférable lorsqu'il s'agit de préparer de grandes quantités d'acide salicylique. Pour cela, je fais fondre de la potasse dans une bassine d'argent, et dès que la masse est liquide, j'y introduis la salicine par petites portions et en agitant le mélange. La masse brunit alors, et développe en se boursouflant beaucoup de gaz hydrogène; la réaction se continue quelquefois sans que l'on ait besoin de chauffer davantage; il faut même se garder de pousser le feu de manière à développer des vapeurs empyreumatiques; mais, dans tous les cas, la chaleur doit être maintenue jusqu'à cessation complète du dégagement d'hydrogène. Ensuite, une autre circonstance importante à observer, c'est qu'il faut toujours maintenir la potasse en excès par rapport à la salicine; autrement on n'obtient que peu d'acide salicylique, et, en place, il se forme de l'hydrure de salicyle, ainsi qu'une matière brune et résinoïde qu'on a de la peine à convertir en acide salicylique, une fois qu'elle a été séparée de la potasse au moyen d'un acide minéral. En observant toutes ces précautions, on remarque que la masse, brune au commencement de la réaction, finit par se décolorer presque entièrement, de manière à ne présenter plus qu'une teinte jaunâtre. On la dissout dans l'eau, et on la sursature par de l'acide hydrochlorique, en maintenant le vase dans de l'eau froide; l'acide salicylique se précipite alors à l'état d'un magma cristallin qui devient parfaitement incolore par une

nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante ; aussi ne faut-il, à cause de cette solubilité, ne le recueillir que quand le mélange est refroidi.

Lorsque, après que tout l'acide salicylique s'est déposé du mélange, on neutralise le liquide par de l'ammoniaque et qu'on y ajoute un sel calcaire, il se forme un précipité blanc qui m'a présenté tous les caractères de l'oxalate de chaux ; cependant sa quantité m'a paru bien faible et nullement en rapport avec la forte quantité d'acide salicylique produite par la même réaction. La potasse, au moment d'être saturée par l'acide hydrochlorique, dégage aussi une certaine quantité d'acide carbonique, mais je ne saurais dire si ce produit est purement accidentel, ou s'il accompagne toujours la formation de l'acide salicylique.

La potasse en dissolution bien concentrée ne m'a pas donné d'acide salicylique, même par l'ébullition du mélange.

Voici d'ailleurs deux analyses faites sur cet acide, préparé à différentes fois, à l'aide du procédé qu'on vient de lire :

I. 0,235 ont donné 0,528 acide carbonique et 0,528 eau ; l'ayant fait fondre avant de l'analyser, il avait légèrement bruni.

II. 0,308 parfaitement cristallisé et incolore, obtenu par la sublimation, ont donné 0,688 acide carbonique et 0,124 eau.

Ce qui fait en centièmes,

	I.	II.
Carbone.....	61,27	60,91
Hydrogène....	4,58	4,47
Oxygène.....	34,25	34,62
	100,00	100,00

La formule $C^{28} H^{12} O^{6}$ exige :

C^{28}....	1050,0	60,9
H^{12}....	75,0	4,3
O^{6}.....	600,0	34,8
	1725,0	100,0

Ces analyses s'accordent entièrement avec celles de M. Piria sur l'acide obtenu avec l'hydrure de salicyle.

On peut expliquer la formation de l'acide salicylique de deux manières différentes, suivant qu'on y admet comme essentielle la production simultanée de l'acide oxalique et de l'acide carbonique.

Dans la première hypothèse, on aurait :

$$\overbrace{3\,C^{14}H^{12}O^{4}+5\,H^{4}O^{2}}^{\text{Salicine.}}=3\,C^{14}H^{12}O^{6}+3\,H^{4}+2\,H^{4}O^{2}.$$

Cette interprétation séduit au premier abord, car elle est en harmonie avec la formule rationnelle de la salicine, envisagée comme un hydrate d'hydrure de salicyle ; la salicine éliminerait 2 H^4O^2, et se servirait du restant de l'eau pour oxygéner l'hydrure de salicyle. Je dois dire néanmoins que cette explication, toute simple qu'elle est, ne rend pas compte de ce qu'*avant* le dégagement d'hydrogène on ne découvre pas d'hydrure de salicyle dans le mélange ; les sels de fer sont si sensibles pour ce dernier corps, qu'ils en indiqueraient les plus légères traces.

Voici une équation moins simple que la précédente, mais où l'acide carbonique et l'acide oxalique sont considérés comme essentiels à la réaction :

$$\overbrace{C^{14}H^{18}O^{11}}^{\text{Salicine.}}+9\,H^{4}O^{2}=\overbrace{2\,C^{14}H^{12}O^{6}}^{\text{Ac. salicylique.}}+\overbrace{3\,C^{2}H^{4}O^{4}}^{\text{Ac. oxalique (1).}}+C^{4}O^{4}+14\,H^{4}.$$

1 équivalent de salicine donnerait par conséquent, sous l'influence de l'eau de la potasse, 2 éq. d'acide salicylique, 3 éq. d'acide oxalique, 1 éq. d'acide carbonique et 56 atomes d'hydrogène libre.

Quelle que soit la véritable réaction, il est certain qu'une partie de l'hydrogène de la salicine elle-même est éliminée : on voit que, dans l'une et l'autre hypothèse, les acides produits ne renferment en somme que H^{36}, tandis que la salicine en contient H^{56}.

---

(1) Depuis longtemps je considère l'équivalent de l'acide oxalique comme double de celui qu'admettent généralement les chimistes.

Il serait, du reste, intéressant d'examiner les produits de décomposition de l'acide salicylique et de l'hydrure de salicyle lui-même, pour voir si ces corps ne fourniraient pas de sucre ou un de ses dérivés dans les circonstances convenables.

J'ajouterai aussi que le nitrate de fer est un excellent réactif pour distinguer l'acide salicylique d'autres acides organiques semblables. Il se comporte en effet avec ce réactif comme l'hydrure de salicyle: une goutte de nitrate de fer, placée sur un cristal d'acide salicylique, lui communique immédiatement une teinte noire comme de l'encre; lorsque l'acide salicylique se trouve en dissolution, il faut à peine une trace de sel de fer pour communiquer au liquide une teinte violacée. Peu de réactifs présentent autant de sensibilité que le nitrate de fer pour l'acide salicylique; je dirai même qu'elle surpasse celle du même réactif pour l'hydrure de salicyle.

Distillation sèche du salicylate d'ammoniaque.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur le salicylate d'ammoniaque neutre, ce sel passe d'abord à l'état acide en perdant de l'ammoniaque, ensuite il se boursoufle considérablement, et donne un liquide huileux et caustique, ainsi qu'un sublimé de carbonate d'ammoniaque.

Le liquide huileux présente la même composition et les mêmes caractères que l'hydrate de phényle de M. Laurent (voir plus bas, *Phénol*).

Voici conséquemment l'équation qui exprime cette décomposition:

$$C^{28}H^{12}O^6, Az^2H^6 = C^4O^4, Az^2H^6 + C^{24}H^{12}O^2.$$

J'avais espéré par cette réaction obtenir de l'acide anthranilique ou au moins de l'aniline, en me fondant sur la formation de l'acide oxamique, observée par M. Balard; car on a, en effet:

Oxalate d'ammoniaque.		Acide oxamique.	Eau.
$C^4H^4O^8, Az^2H^6$	=	$C^4H^6Az^2O^6$	$+ H^4O^2$

Salicylate d'ammoniaque. Acide anthranilique. Eau.
$C^{14}H^{13}O^6, Az^2H^6 = C^{14}H^{14}Az^2O^4 + H^4O^2.$

Mais il est à remarquer que l'acide oxamique s'obtient avec le sel ammoniacal *acide* d'un acide polybasique (1), tandis que l'anthranilique ne pourrait dériver que du salicylate d'ammoniaque neutre, dérivant lui-même d'un acide monobasique, et nous avons vu au contraire que la chaleur décompose le salicylate d'ammoniaque neutre en ammoniaque et en sel acide; je crois même que les acides polybasiques donnent seuls des amides acides. En saturant par de l'acide hydrochlorique le liquide provenant de la distillation du salicylate de potasse, et ajoutant ensuite de la potasse, je sentis une odeur particulière qui pouvait avoir quelque analogie avec celle de l'aniline; mais la plus grande partie de la matière huileuse ne se dissolvit point dans l'acide hydrochlorique, ce qui n'aurait pu être si c'eût été de l'aniline.

Phénol.

Lorsqu'on distille un mélange d'acide salicylique et de verre en poudre ou de chaux, il passe une huile presque incolore qui se concrète si le mélange a été parfaitement sec, et si la température de l'air n'est pas trop élevée. Ce produit présente l'odeur de la créosote et se distingue surtout par son extrême causticité; il offre en un mot tous les caractères de l'*hydrate de phényle*, extrait par M. Laurent de l'huile du gaz de l'éclairage par la houille. Il s'obtient aussi par une distillation brusque de l'acide salicylique, surtout lorsque celui-ci est mélangé de quelque impureté; enfin la plupart des salicylates donnent ce produit sous l'influence de la chaleur.

La baryte caustique agit trop vivement sur l'acide salicylique, pour qu'il y ait de l'avantage à l'employer; la masse prend feu à une certaine époque, et alors presque tout le phénol s'en va en fumée.

(1) Voir la note précédente.

La salicine elle-même le fournit lorsqu'on la distille avec de l'hydrate de potasse : aussi, dans la préparation de l'acide salicylique par le procédé indiqué précédemment, si l'on vient à chauffer le mélange trop fort, il noircit et développe alors l'odeur du produit dont nous parlons. Enfin, la *saliçone* obtenue par M. Stenhouse (1) en distillant la salicine avec la moitié de son poids de chaux vive, est assurément encore le même corps, mélangé d'un peu d'hydrure de salicyle.

Voici l'analyse de deux échantillons provenant de deux préparations différentes.

I. 0,311 de phénol cristallisé ont donné 0,870 acide carbonique, et 0,182 eau.

II. 0,460 ont donné 1,278 acide carbonique, et 0,276 eau (2).

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone.....	76,3	75,77
Hydrogène.....	6,5	6,67
Oxygène.....	17,2	17,56

La formule $C^{24}H^{12}O^2$ exige :

C^{24}.....	900,0	76,5
H^{12}.....	75,0	6,4
O^2.....	200,0	17,1
	1175,0	100,0

On a bien de la peine à dessécher ce corps : aussi, quand il est humide, se présente-t-il toujours à l'état huileux, et un fragment de chlorure de calcium fondu qu'on y jette alors le solidifie quelquefois instantanément.

M. Laurent a si bien décrit toutes les propriétés de ce

---

(1) *Philosophic. Magaz. of science,* vol. XIX, july 1841, p. 40. — The oil has a very pungent taste, and an empyreumatic smell, somewhat resembling that of creosote..... It is somewhat remarkable that this is identical with the composition which Dr Ettling found for creosote (carbone 75,59—76,12 — 75,45; hydrog. 7,72 — 7,41 — 7,77).

(2) Une portion de phénol liquide (humide) a donné à l'analyse, pour 311 matière, 0,845 acide carbonique et 0,194 eau = 74,5 carbone et 6,9 eau. Ces nombres s'accorderaient avec ceux de MM. Ettling et Stenhouse.

corps, que je puis me dispenser de les rapporter. J'ajouterai seulement que l'acide chromique est un bon réactif pour reconnaître son identité; en effet, cet acide, versé sur lui, le colore immédiatement en noir, comme il le fait, par exemple, avec l'aniline de M. Fritsche. Mis en contact avec l'acide nitrique fumant, il est vivement attaqué et se trouve converti, du jour au lendemain, en acide trinitro-phénique [(carbazotique $C^{24}(H^6, 3Az^2O^4)O^2$] parfaitement cristallisé, et donnant avec la potasse un sel peu soluble et détonant.

La formation du phénol par l'acide salicylique est analogue à celle de l'anisol par l'acide anisique, de même qu'à celle du benzène, du cumène, du cinnamène par les acides benzoïque, cuminique et cinnamique; en effet, on a

$$C^{14}H^{12}O^6 = C^4O^4 + C^{14}H^{12}O^2.$$

Il est curieux de voir, comme M. Cahours l'a déjà fait remarquer, que les acides organiques à 6 atomes d'oxygène, au lieu de céder tout l'oxygène et une proportion de carbone correspondante, sous l'influence de la chaux et d'une température élevée, ne perdent, dans ces circonstances, que 4 atomes, tandis que les deux autres se dégagent en combinaison avec les éléments restants pour produire une huile neutre et oxygénée. Cela est entièrement conforme à notre loi de dédoublement.

On peut donc établir le parallèle suivant :

$C^{14}H^{12}, C^4O^2$.	Hyd. de benzoïle.	$C^{14}H^{12}O^2, C^4O^2$.	Hyd. de salicyle.
$C^{14}H^{12}, C^4O^4$.	Ac. benzoïque.	$C^{14}H^{12}O^2, C^4O^4$.	Ac. salicylique.
$C^{14}H^{12}$.	Benzène.	$C^{14}H^{12}O^2$.	Phénol.

Je présume que la capacité de saturation des acides organiques (1) est en rapport direct du nombre d'équivalents d'acide carbonique (C^4O^4) qui peuvent s'en dégager par l'effet d'un dédoublement moléculaire. Voyez, en effet, la

(1) A l'exception des acides azotés *nés sous l'influence de l'acide nitrique*, et renfermant les éléments de la vapeur nitreuse.

capacité de saturation des soi-disant acides pyrogénés résultant de la décomposition des acides fixes, tels que l'acide méconique, l'acide citrique, etc. Ces derniers, comme on le sait, sont tous fort oxygénés, et c'est précisément à cette forte proportion d'oxygène qu'il faut attribuer leur fixité.

Or l'acide méconique est tribasique; sa composition se représente par	C^{14}	H^{4}	O^{14}
En perdant les éléments de	C^{4}		O^{4}
il devient acide coménique, bibasique	C^{10}	H^{4}	O^{10}
Et celui-ci perdant à son tour	C^{4}		O^{4}
devient acide pyroméconique, qui est monobasique et volatil	C^{6}	H^{4}	O^{6}
D'un autre côté, l'acide citrique est tribasique; sa formule s'exprime par	C^{14}	H^{16}	O^{14}
Par la perte des éléments de		H^{4}	O^{2}
il en résulte de l'acide aconitique	C^{14}	H^{12}	O^{12}
qui a conservé la capacité de saturation de l'acide citrique; tandis que, par la séparation des éléments	C^{4}		O^{4}
on obtient l'acide itaconique qui est bibasique	C^{10}	H^{12}	O^{8}

Un acide monobasique (salicylique, benzoïque, etc.), en perdant $C^{4}O^{4}$, donnera toujours un corps neutre.

Ces rapports me paraissent assez importants pour mériter l'attention des chimistes, car ils pourront servir à fixer avec une certaine précision l'équivalent des acides polybasiques, et à dévoiler le mode de leur groupement moléculaire.

Plusieurs circonstances, et en particulier les observations de mon ami Cahours sur l'acide anisique, m'avaient fait prévoir la formation de ce corps par l'acide salicylique. Remarquons bien que la salicine, l'hydrure de salicyle et l'acide salicylique fournissent, sous l'influence de l'acide nitrique, de l'acide trinitro-phénique (Piria, Marchand, etc.). Comme ce dernier dérive par substitution du type phénol, il n'y avait donc plus qu'à chercher une réaction convenable pour produire ce dernier.

La formation de l'acide trinitro-phénique par l'indigo rattachait déjà ce corps, ainsi que ses dérivés, à la série sa-

licylique. M. Laurent (1), en démontrant par l'expérience l'identité des acides trichloro-phénique (chloro-phénisique et chlorindoptique (Erdmann), de même que des acides quintochlorophénique (chloro-phénusique) et chlorindoptique chloré (Erdmann), a lié entre elles la série phénique et la série de l'indigo. La production du phénol par l'acide salicylique offre un lien de plus pour ces substances d'origine si diverse. Enfin, nous verrons tout-à-l'heure l'identité de l'acide indigotique et d'un autre acide dérivé de l'acide salicylique.

Acide nitro-salicylique.

Lorsqu'on verse de l'acide nitrique fumant sur de l'acide salicylique cristallisé, la réaction est extrêmement vive, et ce dernier se convertit en une masse jaune rougeâtre et résinoïde. On la lave d'abord à l'eau froide pour enlever l'excédant d'acide nitrique, et on la dissout ensuite dans l'eau bouillante, qui la dépose, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées et jaunâtres.

Ces aiguilles sont de l'*acide indigotique* pur; en voici l'analyse :

0,408 ont donné 0,678 acide carbonique et 0,104 eau, c'est-à-dire, en centièmes :

Carbone.....	45,32
Hydrogène.....	2,83

La formule proposée par M. Dumas (2) pour l'acide indigotique (ou anilique) exige :

C^{21}.....	1050,0	45,90
H^{10}	62,5	2,73
Az^2	175,0	
O^{10}.....	1000,0	
	2287,5	

La coïncidence est satisfaisante. La réaction est celle-ci :

(1) J'ai moi-même signalé cette identité avant la publication du travail de M. Laurent (*Comptes rendus hebdomad.*, 1841, t. XIII, n° 14, p. 724).

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. II, 3e série, p. 227.

$C^{28}H^{18}O^{6} + Az^{2}H^{2}O^{6} = C^{28}H^{10}(Az^{2}O^{4})O^{6} + H^{4}O^{2}$.

L'acide indigotique préparé par ce procédé est jaunâtre, et présente tous les caractères décrits par M. Buff; il communique aux persels de fer une teinte d'un rouge de sang, et dégage des vapeurs nitreuses quand on le chauffe avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Sa dissolution jaunit l'épiderme, et ne peut pas être filtrée sans communiquer au filtre une teinte jaune et sans se colorer davantage elle-même.

Cet acide paraît également se produire dans les premiers moments de la réaction de l'acide nitrique étendu par la salicine; en effet, en portant une ou deux fois en ébullition de la salicine avec l'acide nitrique étendu de dix fois son volume d'eau, elle jaunit en dégageant des vapeurs rouges, ainsi que l'odeur de l'hydrure de salicyle; les persels de fer communiquent alors à la solution une couleur d'encre. Par le repos, elle dépose de l'hydrure de salicyle, dont la quantité augmente si l'on évapore doucement le mélange sans faire bouillir. Mais lorsqu'on porte le tout de nouveau en ébullition, la liqueur s'éclaircit, et ensuite, au bout de quelque temps, elle dépose par le refroidissement des aiguilles qui *rougissent par les persels de fer*. Enfin, l'action prolongée de l'acide nitrique finit par transformer la salicine en acide trinitro-phénique qui ne se colore plus par les sels de fer, mais dont la dissolution jaune devient plus foncée par la potasse, et donne avec elle un sel peu soluble. On voit donc que la transformation de la salicine en acide trinitro-phénique n'est pas brusque, mais qu'elle est précédée de l'apparition de plusieurs produits qui eux-mêmes se convertissent peu à peu en acide trinitro-phénique.

Le meilleur procédé pour préparer l'acide indigotique, c'est sans contredit la décomposition de l'acide salicylique par l'acide nitrique fumant. On se procure d'abord le premier à l'aide de la salicine et de la potasse fondante, et, après l'avoir lavé légèrement, pour enlever le chlorure de potas-

sium, on le dessèche et on le traite directement par l'acide fumant dans un verre à pied qu'on maintient dans de l'eau froide ; après chaque affusion d'acide nitrique, on mélange bien la masse avec une baguette, jusqu'à ce que de nouvelles portions d'acide ne l'attaquent plus. La faible quantité de vapeur nitreuse qui se dégage dans la réaction provient de l'acide nitreux fumant, et ne résulte pas de la décomposition de l'acide nitrique lui-même.

L'acide indigotique se produit probablement aussi par l'action de l'acide nitrique sur l'acide anthranilique ; du moins, lorsque je chauffai légèrement ce dernier avec de l'acide nitrique ordinaire, il ne se dégagea pas de vapeurs nitreuses, et le mélange déposa par le repos des cristaux lamellaires fort solubles dans l'eau, que je crus reconnaître pour de l'indigotate d'ammoniaque ; ils coloraient en rouge de sang les persels de fer, ne précipitaient pas l'eau de chaux, et dégageaient de l'ammoniaque par une addition de potasse. Voici comment cette réaction pourrait s'exprimer :

$$C^{14}H^{14}Az^2O^4 + Az^2H^8O^6 = C^{14}H^{10}(Az^2O^4)O^6 + Az^2H^6.$$

Je n'ai pas eu occasion de répéter avec de l'acide nitrique fumant cette réaction, qui semble d'ailleurs assez nette.

Acide bromo-salicylique.

Le brome, de même que l'acide nitrique fumant, attaque l'acide salicylique cristallisé ; il se produit aussi une masse résineuse, qui, dissoute dans l'eau bouillante, dépose une poudre blanche et cristalline fort soluble dans l'alcool et s'y déposant par l'évaporation en cristaux assez volumineux.

L'analyse de ce produit a donné :

Pour 0,428 matière, 0,615 acide carbonique et 0,090 eau ; ou en centièmes :

Carbone.....	39,2
Hydrogène....	2,3

La formule $C^{28}(H^{10}Br^{2})O^{6}$ exige :

C^{28}.....	1050,0	39,3
H^{10}.....	62,5	2,2
Br^{2}.....	978,3	
O^{6}.....	600,0	
	2690,8	

L'acide bromo-salicylique (1) est à l'acide salicylique ce que le bromure de salicyle est à l'hydrure de salicyle; les sels d'argent n'en précipitent pas le brome.

L'équation en vertu de laquelle il se forme s'exprime ainsi :

$$C^{14}H^{12}O^{6} + Br^{4} = C^{14}(H^{10}Br^{2})O^{6} + H^{2}Br^{2}.$$

Il est probable que le chlore se comporte de même.

L'acide bromo-salicylique est bien moins soluble dans l'eau que l'acide salicylique.

Il est intéressant de voir trois types, comme l'hydrure de salicyle, l'acide salicylique et le phénol, résultant directement l'un de l'autre, donner naissance, sous l'influence des mêmes agents, à des corps semblables, dérivés par substitution.

Salirétine.

Je ne parlerai de ce produit que parce que j'ai observé sa transformation en phénol par la distillation sèche; en effet, la salirétine fournit alors cette huile, de l'eau, et un résidu abondant de charbon.

Lorsqu'on la traite par l'acide nitrique bouillant, elle donne d'abord une résine jaune, ainsi que des vapeurs rouges, et finit par se dissoudre entièrement; la dissolution se colore davantage par la potasse, mais non pas par les persels de fer; elle paraît contenir de l'acide trinitro-phénique.

Une analyse de salirétine, préparée par l'acide sulfurique, dissoute dans l'alcool, précipitée par l'eau et séchée à 100 degrés, m'a fourni, pour 0,324 matière, 0,910 acide

(1) Il ne faut pas le confondre avec le *bromure de salicyle*, appelé par M. Liebig acide bromosalicylique. (*Traité de Chimie organ.*, t. I, p. 299.)

carbonique, et 0,185 eau, ou, en centièmes :

Carbone.....	76,5
Hydrogène ...	6,3
Oxygène.....	17,2
	100,0

Ces résultats feraient de la salirétine un isomère du phénol et de la créosote. M. Piria a obtenu des nombres entièrement différents (moins de charbon et d'hydrogène); mais comme la matière est si difficile à purifier, je ne saurais garantir l'exactitude de mon analyse : il est donc nécessaire d'en faire une étude toute spéciale.

Quoi qu'il en soit, la formation du phénol par la salirétine présente de l'intérêt.

Expériences de M. MOSER, *de Kœnigsberg, sur la formation des images daguerriennes, et sur une nouvelle espèce d'images qui se forment en l'absence complète de la lumière.*

On sait maintenant que lorsqu'une plaque iodée est laissée pendant un temps convenable dans la chambre obscure, on obtient une image immédiatement visible, sans avoir besoin de passer la plaque au mercure. Mais cette image est une *image inverse* ou *négative*, c'est-à-dire que les clairs y sont représentés en noir, et les ombres, au contraire, se trouvent représentées par des clairs. Dans les expériences de M. Daguerre, on n'attend pas que cette image négative paraisse : quand on retire la plaque de la chambre noire, on n'y aperçoit rien; mais la couche iodée est suffisamment affectée pour que l'image paraisse lorsqu'on expose la plaque aux vapeurs mercurielles. Il faut néanmoins pour cela que la plaque soit restée exposée un temps suffisant à la radiation.

Les expériences curieuses de M. Ed. Becquerel ont montré qu'il suffisait d'un temps extrêmement court pour que la pellicule iodée reçût une impression notable, laquelle n'était pas à la vérité rendue immédiatement sensible par la vapeur de mercure; mais que, si la plaque était placée ensuite pendant quelque temps au soleil, sous un verre rouge, la pellicule continuait à s'impressionner et l'image pouvait, après cette nouvelle action, devenir sensible par la vapeur mercurielle. De là la distinction établie par

M. Becquerel, de *rayons excitateurs* et de *rayons continuateurs*.

M. Moser a constaté les principaux résultats de M. Becquerel et a observé de nouveaux faits.

Il a reconnu qu'il était nécessaire que la plaque iodée restât exposée pendant un certain temps à l'influence des premiers rayons, dans la chambre noire, pour que l'image pût se développer ensuite sous le verre rouge; mais que si l'on prolongeait très-longtemps l'action sous le verre rouge, on voyait apparaître directement une *image négative* (sans emploi de mercure).

M. Gaudin avait déjà remarqué que les verres jaunes sont dans cette circonstance beaucoup plus actifs que les verres rouges, et il avait annoncé qu'une plaque iodée exposée dans la chambre noire pendant le temps nécessaire pour être impressionnée au point convenable pour donner l'image à la vapeur mercurielle, étant exposée ensuite sous un verre jaune au soleil, continuait à s'impressionner et finissait par montrer directement une image positive sans emploi de la vapeur mercurielle. Les images ainsi produites sont remarquables par la grande finesse des détails. M. Moser a confirmé ce fait curieux et le décrit de la manière suivante : une plaque iodée, qui avait séjourné dans la chambre obscure à peu près le temps convenable pour donner l'*image positive* ordinaire (1) à la vapeur de mercure, fut placée au soleil sous un verre jaune; elle ne montrait alors aucune image : on vit aussitôt se former très-rapidement une *image négative ;* celle-ci disparut au bout de quelques instants, et, après 10 ou 15 minutes, il apparut à sa place une *image positive*.

En employant des verres rouges, M. Moser n'a jamais pu obtenir d'image positive, quel que fût le temps de l'exposition; il a reconnu, au contraire, que cette transformation avait lieu très-bien sous les verres verts.

M. Moser se trouve conduit à distinguer de la manière suivante l'action des divers rayons du spectre. Sur la couche iodée intacte, les rayons violets et bleus sont les seuls actifs; ils produisent un commencement d'altération qui n'est pas visible directement, mais qui le devient par l'action de la vapeur mercurielle quand cette altération est arrivée à un certain point. Mais on peut distinguer deux périodes dans cette altération progressive de la couche iodée : à la fin de la première période, la couche iodée est tellement modifiée, que les rayons rouges et orangés agissent maintenant aussi bien que les rayons bleus et violets; mais les rayons jaunes n'agissent pas encore; car, si l'on retire la plaque trop tôt de la chambre obscure, on voit que les rayons jaunes sont tout à fait

(1) On donne le nom d'*image positive* ou *directe* à celle dans laquelle les clairs sont représentés par des clairs et les ombres par des noirs, comme dans nos dessins ordinaires.

inactifs. A la fin de la seconde période, les rayons verts et jaunes agissent à leur tour; la plaque est alors à peu près au point où l'image devient visible sous l'influence des vapeurs mercurielles.

Une plaque iodée a été placée dans la chambre obscure et laissée pendant plus d'une heure dirigée sur des objets éclairés par le soleil, de manière à présenter une *image négative* très-distincte; cette image a été mise ensuite en plein soleil; au bout de quelques minutes l'image négative avait disparu, et l'on vit apparaître à sa place une *image positive* tout aussi nette, dans laquelle les clairs avaient une nuance verdâtre et les ombres une couleur d'un rouge-brun foncé. M. Moser attribue ce dernier effet aux rayons jaunes et verts.

On voit, par ces expériences de M. Moser, qu'il y a deux images qui se forment successivement et directement sur la plaque. M. Moser a cherché s'il ne s'en formait pas encore d'autres; pour cela il a pris deux plaques, dont l'une fut passée à l'iode et la seconde au chlorure d'iode; il plaça chacune de ces plaques dans une chambre noire particulière dont les lentilles étaient dirigées sur des maisons éloignées; les chambres noires étaient renfermées dans une pièce complétement obscure, pour éviter l'action de la lumière diffuse. La saison était très-défavorable, on était en hiver : l'expérience fut prolongée pendant treize jours; au bout de ce temps on trouva des images positives sur les deux plaques. La plaque au chlorure d'iode présentait l'image la plus vive; elle était d'un très-bel aspect par la vivacité de ses couleurs; les clairs étaient d'un bleu de ciel bien franc et les ombres d'un rouge de feu très-intense. M. Moser regarde ces images comme étant toujours la première image positive.

La plaque au chlorure d'iode ayant été plongée dans la dissolution de l'hyposulfite de soude, les couleurs disparurent immédiatement, et l'on vit paraître l'*image négative*.

M. Moser a fait ensuite une série d'expériences avec des rayons polarisés, dans le but de rechercher si les rayons qui produisent les images se différentiaient sous ce rapport des rayons lumineux; il n'a pu constater aucune différence.

En plaçant au devant de la lentille de la chambre obscure un prisme de chaux carbonatée achromatisé pour une des images et dirigeant la lentille sur une statue, il obtint deux images parfaitement distinctes et nettes, bien qu'une seule des deux images parût achromatique à l'œil.

M. Moser prit également les épreuves des anneaux colorés et des figures données par la lumière polarisée dans les plaques cristallines, verres trempés, etc., etc.; dans toutes ces circonstances les images se trouvèrent semblables à celles que l'on voit à la vue directe.

On sait depuis longtemps que si l'on écrit avec certaines sub-

stances sur une plaque de glace bien polie, qu'ensuite on efface les caractères, et qu'on nettoie complétement la surface, les caractères reparaissent toujours quand on y projette de l'humidité par le souffle de l'haleine. M. Moser a reconnu que ce phénomène se présentait pour tous les corps polis, et quelle que soit la matière avec laquelle les caractères ont été tracés. Ainsi, on l'obtient d'une manière très-marquée en soufflant l'haleine sur la plaque de glace, et traçant immédiatement quelques caractères avec un pinceau très-propre; si l'on vient à souffler de nouveau l'haleine dessus après que la première humidité s'est évaporée, on voit reparaître les caractères. Le même phénomène se présente, même après plusieurs jours, à la surface du mercure, pourvu qu'on laisse ce liquide parfaitement tranquille. On l'observe aussi en plaçant sur une plaque polie un écran découpé, et projetant ensuite l'haleine sur l'écran. La vapeur d'eau qui se condense à l'endroit des découpures étant évaporée, on reconnaît toujours, d'après M. Moser, en soufflant de nouveau l'haleine sur la plaque, la place occupée par les caractères à la première insufflation (1).

M. Moser a reconnu que la vapeur d'iode et la vapeur de mercure se prêtent très-bien à la manifestation des images; dans le cas où la vapeur d'iode seule ne manifestait pas l'image, on la faisait naître ordinairement en exposant ensuite la plaque aux vapeurs du mercure.

Une plaque d'argent fut iodée comme pour les épreuves daguerriennes. On plaça sur cette plaque des objets divers, des médailles métalliques et non métalliques. L'objet étant enlevé, on reconnaissait quelquefois immédiatement sa place; mais c'est surtout en exposant la plaque aux vapeurs de mercure que l'image paraissait d'une manière assez nette, pour que l'on pût reconnaître parfaitement bien des figures, des lettres, etc.

Cette expérience réussit tout aussi bien dans une *obscurité complète*, pendant la nuit, que sous l'influence de la lumière.

Une plaque iodée traitée de la même manière, ne présentait aucune image après l'enlèvement de l'objet; mais l'image parut immédiatement, avec la plus grande netteté, quand la plaque fut exposée à la lumière diffuse ou au soleil.

On obtient même une image sensible sur une plaque d'argent très-bien polie et n'ayant jamais servi, sans *la passer préalable-*

(1) M. Regnault, en rendant compte à l'Académie des Sciences des expériences de M. Moser (séance du 18 juillet 1842), a émis l'opinion que, dans ces dernières expériences, la petite quantité de matière grasse qui se trouve constamment à la surface des corps, ou qui est envoyée par l'haleine, peut jouer un grand rôle; en se déposant différemment à la surface de la plaque, elle peut modifier suffisamment la nature de cette surface, pour que la modification devienne sensible par des réflexions inégales de lumière produites sur des dépôts inégaux de la vapeur.

ment à l'iode : on l'expose, après le contact de l'objet, à la vapeur de mercure. La même expérience a réussi avec des plaques d'autres métaux.

M. Moser conclut de ces expériences que, lorsqu'une surface a été touchée dans certaines parties par un corps, elle a acquis la propriété de condenser les vapeurs des substances qui ont pour elle une certaine force d'adhésion, d'une autre manière dans les parties touchées que dans celles qui n'ont pas été au contact. De sorte que le contact aurait produit ici une modification analogue à celle de l'action de la lumière.

Parmi les expériences faites par M. Moser, on doit citer la suivante : Une plaque d'argent fut iodée pendant la nuit et dans une obscurité complète ; on plaça ensuite sur la plaque une médaille taillée en agate, une plaque métallique gravée, un anneau en corne, etc. La plaque fut ensuite soumise aux vapeurs mercurielles ; on vit apparaître les images parfaitement nettes des figures gravées sur l'agate, des lettres gravées sur la plaque métallique, de l'anneau, etc.

Des plaques traitées de la même manière furent exposées, après le contact, à la lumière diffuse ou à la lumière solaire, et l'on vit apparaître directement des images tout aussi nettes. Enfin les expériences furent faites en exposant la plaque impressionnée, sous des verres colorés, aux radiations solaires : on n'obtint que des traces d'images sous les verres rouges et jaunes ; les images furent, au contraire, très-nettes sous les verres violets.

Une plaque d'argent, qui n'avait pas encore servi, fut polie avec le plus grand soin, puis placée sous un écran noir dans lequel on avait découpé des caractères ; l'écran ne touchait pas la plaque. L'appareil fut placé pendant plusieurs jours à la lumière solaire. La plaque ayant été ensuite exposée aux vapeurs mercurielles, l'image des découpures parut d'une manière parfaitement nette.

La même expérience réussit très-bien avec une plaque de cuivre, en l'exposant ensuite à la vapeur d'iode.

Enfin on obtint le même résultat sur une plaque de glace en projetant dessus l'haleine, après le contact.

Les expériences précédentes montrent qu'au contact il se forme à la surface des corps polis des modifications analogues à celles que ces corps éprouvent sous l'influence de la lumière. Mais voici un résultat bien plus extraordinaire de M. Moser : c'est que le même phénomène se produit dans l'obscurité la plus complète, par les corps placés à distance. M. Moser énonce ce fait de la manière suivante : *Lorsque deux corps sont suffisamment rapprochés, ils impriment leur image l'un sur l'autre.*

Les expériences ont été faites dans une obscurité complète, la nuit ; les plaques et les corps produisant image, étaient placés dans une boîte fermée, située elle-même dans une chambre complète-

ment obscure. Les images paraissaient quelquefois au bout de dix minutes d'action.

M. Moser a cherché si la phosphorescence jouait un rôle dans ce phénomène; il n'a pu observer aucune différence entre l'action d'un corps laissé depuis plusieurs jours dans une obscurité complète et celui qui venait d'être exposé à l'action des rayons solaires. Ce résultat fut très-net pour une plaque d'agate qui fut exposée au soleil, la moitié de sa surface étant garantie des rayons solaires. Il fut impossible de distinguer sur l'image obtenue au moyen de cette agate sur une plaque d'argent polie, la partie soumise à l'insolation, de la partie qui était restée couverte.

Les vapeurs ne sont pas essentielles pour manifester ces phénomènes. Ainsi, une plaque d'argent iodée étant soumise, dans l'obscurité complète, à l'action d'un corps placé à petite distance, pendant un temps suffisant, on voit paraître l'image; les parties qui ont été le plus influencées sont noircies d'une manière très-sensible.

La seule manière d'expliquer la formation d'images distinctes dans ces circonstances, si on l'attribue à des radiations, consiste évidemment à admettre que ces radiations diminuent extrêmement rapidement d'intensité avec l'obliquité. C'est, en effet, ce qu'admet M. Moser.

Les expériences de M. Moser sur la formation des images dans l'obscurité, au contact et à petite distance, ont été répétées avec plein succès à Berlin par M. Aschersohn, en sa présence et en celle de l'astronome M. Encke.

Une vignette gravée en creux dans une plaque d'alliage métallique a été placée sur une plaque d'argent parfaitement polie et non iodée, et laissée pendant 20 minutes: l'image était peu marquée, mais elle est devenue plus nette en iodant la plaque et la passant ensuite au mercure. Dans une autre expérience, on a placé sur la plaque d'argent polie un camée en cornaline portant une inscription; les lettres étaient parfaitement lisibles sur l'image.

M. Aschershon a obtenu des traces d'images très-distinctes en plaçant la plaque d'alliage gravée, à une distance d'environ un tiers de ligne de la plaque d'argent.

M. Moser résume les conséquences théoriques de ses recherches par les propositions suivantes:

1°. La lumière agit sur tous les corps, et sur tous de la même manière: les actions connues jusqu'à ce jour ne sont que des cas particuliers de ce fait général.

2°. L'action de la lumière consiste à modifier les substances de telle sorte qu'après avoir éprouvé cette action, elles condensent les diverses vapeurs autrement qu'elles ne le feraient sans cela: la découverte de M. Daguerre repose là-dessus et présente un cas particulier de cette action générale.

3°. Les vapeurs sont condensées plus ou moins fortement par les substances ainsi modifiées, suivant leur élasticité et l'intensité de l'action lumineuse.

4°. L'iodure d'argent commence, comme on sait, par noircir sous l'influence de la lumière.

5°. Si l'action de la lumière est prolongée, l'iodure se transforme en iodure coloré.

6°. Les rayons différemment réfrangibles ont une seule et même action, et il n'y a de différence que dans le temps qu'ils mettent à produire un effet déterminé.

7°. Les rayons bleus et violets, et les rayons obscurs, découverts par Ritter, commencent rapidement l'action sur l'iodure d'argent; les autres rayons mettent, à produire le même effet, d'autant plus de temps que leur réfrangibilité est moindre.

8°. Cependant l'action (5°) est plus rapidement commencée et effectuée par les rayons rouges et jaunes; les autres rayons emploient d'autant plus de temps qu'ils ont une plus grande réfrangibilité.

9°. Tous les corps rayonnent de la lumière, même dans une obscurité complète.

10°. Cette lumière ne paraît pas se rattacher à la phosphorescence, car on n'aperçoit aucune différence, que les corps aient été longtemps placés dans l'obscurité, ou bien qu'on les ait exposés à la lumière du jour, ou même aux rayons solaires directs.

11°. Les rayons émanés des différents corps agissent, comme la lumière, sur toutes les substances, et produisent les effets indiqués (2°) et (4°).

12°. Ces rayons, insensibles sur la rétine, ont une réfrangibilité plus grande que ceux qui proviennent de la lumière solaire, directe ou diffuse.

13°. Deux corps impriment constamment leurs images l'un sur l'autre, même lorsqu'ils sont placés dans une obscurité complète (1°), (9°) et (11°).

14°. Cependant, pour que l'image soit appréciable, il faut, à cause de la divergence des rayons, que la distance des corps ne soit pas très-considérable.

15°. Pour rendre une semblable image visible, on peut se servir d'une vapeur quelconque, par exemple de la vapeur d'eau, de mercure, d'iode, de chlore, de brome ou de chlorure d'iode, etc.

16°. Comme les rayons que les corps envoient ainsi spontanément ont une réfrangibilité plus considérable que ceux qui étaient connus jusqu'à présent, ce sont eux aussi qui ordinairement commencent les actions sur les autres substances avec le plus d'intensité (7°).

17°. Il existe une lumière latente, de même qu'une chaleur latente.

18°. Lorsqu'un liquide se vaporise, la lumière qui correspond à une certaine durée d'oscillation devient latente, et se trouve remise en liberté lorsque la vapeur se condense en gouttes liquides.

19°. C'est pour cela que la condensation des vapeurs produit en quelque sorte les mêmes effets que la lumière: ainsi se trouve expliqué le rôle de la vapeur (2°) et (15°).

20°. La condensation des vapeurs sur les plaques agit comme la lumière, que la vapeur en excès adhère simplement, comme fait la vapeur d'eau sur la plupart des substances, ou d'une manière permanente, comme fait habituellement le mercure, ou enfin se combine chimiquement avec la substance, comme, par exemple, la vapeur d'iode avec l'argent.

21°. La lumière latente de la vapeur de mercure est jaune; toutes les actions que produisent les rayons jaunes peuvent être obtenues par la condensation de la vapeur de mercure.

22°. La couleur latente de la vapeur d'iode est bleue ou violette; les actions des rayons bleus ou violets peuvent être également reproduites par la condensation de la vapeur d'iode.

23°. Les couleurs latentes du chlore, du brome, du chlorure d'iode et du bromure d'iode paraissent peu différer, quant à la réfrangibilité, de celle de l'iode.

24°. Quant à la couleur latente de la vapeur d'eau, M. Moser dit seulement qu'elle n'est ni verte, ni jaune, ni orange, ni rouge.

25°. L'iodure d'argent doit sa sensibilité pour les rayons visibles à la lumière latente de la vapeur d'iode.

26°. L'iodure d'argent n'est pas plus sensible aux rayons invisibles que ne l'est l'argent lui-même.

Remarque. En exceptant les principes des n°s 9, 17, 18 et 25, tout ce qui précède repose sur des recherches suffisamment nombreuses qu'on trouve décrites dans les Mémoires suivants (*Annales de Physique de Poggendorff*, tomes 56 et 57):

(a). *Du phénomène de la vision, et de l'action de la lumière sur tous les corps;*

(b). *Sur l'état latent de la lumière;*

(c). *Sur la lumière invisible.*

Si l'on rejette les principes énoncés (9°, 17°, 18°, 25°), on écarte tout point de vue théorique, mais on est hors d'état d'expliquer les phénomènes.

M. *Arago* communique la lettre suivante de M. *Breguet*, relative à un phénomène qui confirme les expériences de M. *Moser*:

Les faits remarquables qui viennent d'être découverts par M. le professeur Moser, et dont la communication a été faite dernièrement à l'Académie par M. Regnault, me rappellent quelque chose d'analogue que nous avons observé de temps à autre dans

l'intérieur des boîtes de montres en or, et dans l'intérieur même de machines dont toutes les pièces étaient en cuivre jaune.

Tout le monde sait que, lorsqu'on ouvre le fond d'une montre, on aperçoit un second fond, appelé la *cuvette*, sur laquelle est gravé le nom du fabricant. Ce second fond est très-près du premier; il y a entre eux l'épaisseur d'un dixième de millimètre tout au plus. Eh bien, nous avons eu souvent occasion de voir sur le fond l'image renversée et très-distincte du nom gravé sur la cuvette.

Dans des machines où des pièces se trouvaient être aussi placées à de très-petites distances, nous avons vu aussi quelquefois sur l'une d'elles la représentation de signes plus ou moins remarquables.

Nous avions trouvé ces faits fort curieux, nous les avions même communiqués à quelques personnes; mais, n'ayant pas eu le temps d'observer toutes les particularités du phénomène, nous nous étions abstenu jusqu'ici d'en faire mention.

Mais maintenant que cela entre dans le domaine de la science, ce n'est peut-être pas trop oser que de présenter ainsi des faits sans les accompagner d'observations accessoires; car, plus ils seront multipliés, et plus promptement on arrivera à l'explication d'un phénomène si remarquable.

Sur les images qui se forment sur la surface d'une glace ou de tout autre corps poli, et reproduisent les contours d'un corps placé très-près de cette surface, mais sans contact immédiat; par M. MOSER.

(Extrait d'une Lettre adressée à M. *de Humboldt.*)

Je suis aujourd'hui dans le cas de pouvoir vous donner quelques éclaircissements sur cette image curieuse dont vous me parlez et que le célèbre sculpteur M. Rauch a vue naître sur l'intérieur d'une glace placée, pendant un grand nombre d'années, au-devant d'une gravure d'après Raphaël, mais sans être en contact avec la gravure. Je me souviens d'avoir vu moi-même quelque image semblable sur de la porcelaine, sans y avoir fait alors beaucoup d'attention; une série d'expériences et d'observations directes m'ont mis sur la voie du phénomène, qui est tellement connu des personnes qui encadrent les gravures, que toutes, à Königsberg, en parlent comme d'une chose très-commune. Je trouvai déjà, dans mes premiers essais, qu'il ne faut heureusement pas un temps très-long pour produire ces images : je les obtins par les rayons invisibles

sur une glace, après deux jours; je n'avais employé aucune vapeur. La glace avait une teinte plus blanche dans la partie altérée par les rayons invisibles; l'image était assez distincte et facile à détruire par frottement. Dans cette première expérience il y avait contact; il fallait opérer à distance : une *planche gravée* demeura neuf jours à une distance de $\frac{2}{10}$ ou $\frac{3}{10}$ de ligne de la glace. L'image de la partie gravée de la planche était aussi distincte sur la glace qu'au contact immédiat.

Ces mêmes images, je les ai obtenues sur cuivre, laiton, zinc et même sur de l'or, en cinq jours; elles sont d'une grande finesse, mais faciles à détruire par le frottement. Ayant constaté déjà qu'il n'existe pas d'effet d'un certain genre de rayons qui ne puisse aussi être produit par des rayons d'une autre réfrangibilité, je devais prévoir que les phénomènes seraient les mêmes si j'employais la lumière visible dans une intensité convenable. J'ai facilement réussi à obtenir ces images, que j'appelle *images de Rauch*, au moyen de la lumière solaire, sur cuivre, zinc, argent et laiton. Occupé, dans ce moment, d'autres expériences qui m'intéressent vivement, je n'ai pu suivre le phénomène dans l'air raréfié; il est assez commun d'ailleurs de trouver des *images de Rauch* dans l'intérieur de nos montres de poche. En ôtant la capsule (le couvercle) de derrière, on trouve représentées, surtout sur les couvercles de laiton, différentes parties de l'intérieur de la montre. Ces images sont aussi blanchâtres et se détruisent par frottement; elles deviennent plus nettes, plus intenses, en soufflant dessus ou en les iodant. J'espère pouvoir vous communiquer bientôt des résultats curieux sur la transmission des rayons invisibles à travers quelques substances.

---

7 décembre 1842.

Je m'empresse de vous communiquer mes nouvelles recherches sur la formation des images produites par l'action des rayons invisibles. Lorsque ces rayons ont agi, l'image ne paraît qu'en soufflant sur la plaque ou en l'exposant à la vapeur d'une tension plus élevée. Si les rayons invisibles ont agi pendant longtemps (comme c'est le cas dans les gravures opposées, sans contact, à une glace), l'humidité de l'atmosphère suffit. Cette humidité se condense sur les parties qui ont éprouvé l'action des rayons; les vapeurs y adhèrent. L'image se montre comme lorsque des vapeurs de mercure adhèrent à la plaque soumise au procédé daguerrien. Cette explication, sur laquelle il ne me reste aucun doute, m'a conduit aux inductions qui suivent. J'ai déjà prouvé que des rayons de toute réfrangibilité produisent les mêmes effets, mais qu'ils exigent un temps plus ou moins long. Si donc les rayons invisibles condensent

les vapeurs contenues dans l'air, les rayons visibles doivent faire la même chose si on les fait agir pendant longtemps et avec une grande intensité. Une plaque restera longtemps exposée au soleil, et, quoique élevée à une haute température, elle se couvrira de *rosée*. J'ai, en effet, exposé l'été dernier des plaques de métal et de verre couvertes d'écrans dans lesquels j'avais fait des découpures, c'est-à-dire dont j'avais enlevé des parties, pendant plusieurs heures, au soleil. J'obtins des images très-nettes représentant les découpures, les parties de l'écran enlevées. Ces images étaient entièrement semblables à celles que vous m'avez envoyées et qui s'étaient formées, pendant de longues années, en regard d'une gravure. Dans mon expérience directe la vapeur de l'atmosphère s'était précipitée sur les plaques, quoique celles-ci n'étaient aucunement au-dessous de la température de l'air, condition requise par la rosée ordinaire. Je me trouve forcé d'admettre que du soleil émanent deux forces, la lumière et la chaleur. Sous le rapport de la composition de la rosée, elles ont des propriétés diamétralement opposées. Notre théorie de la rosée n'était donc pas complète : on ne connaissait pas le rôle que joue la lumière dans ce phénomène. Pour faire voir comment la chaleur peut favoriser la formation des images et l'adhésion de l'humidité, je vous rappellerai que dans mes expériences l'élévation de température d'une plaque de laiton gravée au burin favorise la production des images. La vapeur se condense très-rapidement sur la plaque polie qui est en contact avec la plaque gravée, quoique la dernière soit fortement chauffée. Dans la production de ces images, le contact immédiat n'est aucunement nécessaire, on peut éloigner les deux plaques, celle qui donne de celle qui reçoit, par l'interposition de lames de mica. La chaleur favorisera encore la production des images, mais l'action sera plus lente et plus faible. Lorsqu'on échauffe trop, après que l'image est déjà formée, la vapeur condensée se dissipe de nouveau.

Sur la formation des images de Moser. (Extrait d'une Lettre de M. KNORR, communiqué par M. *Breguet*.)

Je me suis occupé, durant quatre semaines, à poursuivre les découvertes de M. Moser, de Königsberg, sur la lumière obscure. J'ai écrit sur cet objet un petit Mémoire que j'ai lu à la séance de notre Société savante, le 7 (19) novembre 1842. Je n'y exposai que des faits nouveaux découverts par moi, sans entrer dans des spéculations théoriques; mais je crois que ces faits prouvent suffisamment que toutes les actions que M. Moser attribue à la lumière

obscure doivent leur origine à la chaleur. Aussi je viens de créer un art tout nouveau, que j'ai nommé *thermographie*, car j'ai trouvé qu'on peut obtenir des images visibles sans aucune condensation de vapeur sur les plaques, simplement par l'action de la chaleur. Il y a pour cela trois méthodes différentes : par la première, on peut obtenir des images en 8 et jusqu'à 15 secondes, mais on ne réussit pas toujours; la seconde ne paraît applicable que pour les corps qui ne sont pas très-bons conducteurs de la chaleur; la troisième mérite la préférence, parce qu'on réussit le mieux, et presque toujours; mais il faut 8 à 10 minutes pour obtenir une image. Ainsi j'ai reçu des épreuves de monnaies de platine, d'or, d'argent, des plaques de cuivre et de laiton gravées, des pierres gravées, d'acier et de verre, même de gravures imprimées sur papier ordinaire; les images se formaient sur des lames de cuivre plaquées d'argent, ou de cuivre pur, sur de l'acier et du laiton.

Sur les causes qui concourent à la production des images de Moser; par M. FIZEAU. (Extrait d'une Lettre adressée à M. *Arago.*)

. . . . . Depuis mon retour je me suis activement occupé des singuliers phénomènes observés par M. Moser, et j'espère avoir l'honneur de présenter prochainement à l'Académie un travail sur ce sujet. Je me bornerai donc ici à vous parler des résultats généraux auxquels je suis parvenu.

Les expériences que j'ai faites jusqu'ici ont pour la plupart confirmé les faits annoncés; mais je dois dire que toutes m'ont conduit à envisager ce sujet sous un tout autre point de vue que celui de M. Moser.

Loin de penser qu'il faille admettre de nouvelles radiations s'échappant de tous les corps, même dans une obscurité complète, et soumises dans leur émission à des lois toutes spéciales, je suis convaincu qu'aucune espèce de radiations ne doit être invoquée dans l'explication de ces phénomènes, mais qu'il faut plutôt les rattacher aux faits connus que je vais rappeler.

1°. La plupart des corps sur lesquels nous opérons ont leur surface revêtue d'une légère couche de matière organique, analogue aux corps gras, et volatile, ou au moins susceptible d'être entraînée par la vapeur d'eau.

2°. Lorsque l'on fait condenser une vapeur sur une surface polie, si les différentes parties de cette surface sont inégalement souillées par des corps étrangers, même en quantité extrêmement petite, la condensation se fait d'une manière visiblement différente sur les diverses parties de cette surface.

Lors donc que l'on exposera une surface polie et pure au contact ou à une petite distance d'un corps quelconque à surface inégale, il arrivera qu'une partie de la matière organique volatile dont cette dernière surface est revêtue sera condensée par la surface polie en présence de laquelle elle se trouve; et comme j'ai supposé que le corps présentait des inégalités ou des saillies et des creux, c'est-à-dire que ses différents points étaient inégalement distants de la surface polie, il en résultera un transport inégal de la matière organique sur les différents points de cette surface; aux points correspondants aux saillies du corps la surface polie aura reçu plus, et aux points correspondants aux creux elle aura reçu moins : il en résultera donc une sorte d'image, mais ordinairement invisible. Si l'on fait condenser alors une vapeur sur cette surface polie, on voit qu'elle se trouve dans les conditions que je rappelais tout à l'heure, et que la condensation va se faire d'une manière visiblement différente sur les différents points, c'est-à-dire que l'image invisible deviendra visible.

Voilà en raccourci l'idée que mes expériences m'ont conduit à me former au sujet des phénomènes nouveaux observés par M. Moser. A ce point de vue leur étude présente sans doute moins d'intérêt qu'à celui du physicien de Königsberg; cependant le rôle singulier que paraît jouer ici cette matière organique, que l'on retrouve à la surface de presque tous les corps, peut faire espérer quelques lumières sur sa nature et ses propriétés encore si peu connues.

M. Fizeau a mis sous les yeux de l'Académie des épreuves obtenues avec une planche daguerrienne sur laquelle il avait fait mordre des acides d'après une méthode particulière: ces épreuves sont remarquables par la finesse des détails. La planche est assez creusée pour se prêter à un tirage considérable et, cependant, les blancs n'offrent aucune trace de gris; ils se sont parfaitement conservés.

Note sur le gisement des diamants au Brésil;

PAR M. LOMONOSOFF.

La localité où les diamants gisent dans les massifs d'Itacolumite, se trouve située sur la rive gauche du *Corsego dos Rois*, sur la *Serra du Grammagoa* qui est à 43 lieues portugaises au nord de la ville de Tijuco ou Diamantina. On y a exploité les diamants avantageusement pendant plusieurs années, en faisant sauter les roches, réduisant les fragments en sable au moyen des marteaux, et faisant subir à ce sable des lavages à l'aide de la

batea (1). A cette heure les travaux ont cessé, parce que le restant des roches à gisement de diamants a commencé à offrir plus d'une difficulté à l'exploitation, et parce que ces diamants sont obtenus ailleurs avec plus de facilité.

A cette Note sont joints divers échantillons soumis à l'examen de l'Académie, savoir :

1. } Gisement de diamants sur la Serra de Grammagoa, à 43 lieues de
2. } Tijuco.
3. } Diamants dans la Canga, de Riberao das Datas, à 6 lieues de
4. } Tijuco.
5. Antonio Pereira (appartenant à la compagnie de *Gongo-Socco*). Or dans un conglomérat ferrugineux.
6. Gongo-Socco. (Or dans le *jacutinga*) [fer oligiste].
7. Santa-Anna d'Itabira de mattogrosso (*id.*).
8. Candongo. (Or avec facettes cristallines dans le *jacotinga* friable.)
9. Brucutu (*jacotinga* aurifère).

Échantillons montrant le gisement de l'or natif de différentes localités de la province de Minas Geraes.

10. Poudre d'or de Minas Novas. (Or en paillettes.)
11. Or en paillettes présentant quelques facettes cristallines de la rivière *Jacotintonha* (Minas Geraes, limites du district des diamants).

L'Académie, sur la proposition de M. Arago, avait chargé une Commission d'examiner optiquement si les petits minéraux, enchâssés dans l'itacolumite que M. Lomonosoff a rapporté du Brésil, sont véritablement des diamants. Voici le compte que la Commission a rendu de ses expériences.

Un de ces minéraux s'étant détaché de sa gangue, on a pu, avec la permission de M. Lomonosoff, y faire pratiquer une petite facette polie et étudier ses propriétés à l'aide de la réflexion régulière. On s'est assuré ainsi qu'il ne polarise *pas entièrement* la lumière. (Le diamant, comme le savent les physiciens, est dans le même cas.) L'angle de polarisation maximum du petit minéral s'est trouvé exactement égal à celui qui était donné par un diamant de l'Inde, pris pour terme de comparaison. D'après ce double caractère, il n'est nullement douteux que le minéral détaché ne soit un vrai diamant.

L'épreuve n'a pas été aussi décisive à l'égard de deux autres

---

(1) Plat en bois des laveurs d'or.

cristaux restés dans leur gangue. La petitesse des faces et leur poli très-imparfait a réduit les observateurs à opérer dans ce cas sur de simples reflets. Cependant, la conclusion a été la même.

Les observations ont été faites par MM. de Humboldt, Elie de Beaumont, Babinet, Diard et Arago.

L'Académie a décidé qu'une substance noirâtre, plus dure que le diamant, dont M. Diard a fait l'acquisition à Bornéo, serait soumise aux mêmes épreuves optiques.

L'expérience n'a pas pu être tentée. Après un travail continu de vingt-quatre heures, un des plus habiles lapidaires de Paris n'a pas réussi à émousser une seule des pointes dont la surface du minéral est recouverte. M. Arago rapporte même que la roue du lapidaire a beaucoup souffert pendant ce travail.

M. Dumas, après avoir examiné l'échantillon, pense que ce minéral est un *diamant de nature,* nom qu'on donne dans le commerce à des diamants qui ne sont susceptibles ni de se polir ni de se cliver et qu'on réserve pour faire la poudre de diamants.

Sur une très-grosse pépite d'or trouvée dans la partie méridionale de l'Oural;

PAR M. KOKCHAROFF,

Ingénieur des Mines en Russie.

[Note communiquée par M. de Humboldt (1)].

La plus grande pépite, ou masse d'or natif trouvée jusqu'ici dans les monts Oural, avait un poids de 10 kilogrammes (24 livres russes et 69 zoloniks, $10^{kil},113$). Le Jardin des Plantes en possède un modèle, en plâtre doré, dans ses collections. La pépite d'or massif, trouvée le 7 novembre 1842, pèse presque quatre fois autant :

$36^{kil},017$ ou 2 pouds, 7 livres russes et 92 zolotniks.

Voici les circonstances de cette découverte, d'après la Notice de M. de Kokcharoff :

Dans les alluvions aurifères de Miask, dans la partie méridionale de l'Oural, pente asiatique, les mines de Zarevo-Nicolaefsk et de Zarevo-Alexandrovsk ont déjà fourni plus de 6 500 kilogrammes d'or. C'est dans ces mêmes alluvions qu'en 1826 la grande

(1) M. de Kokcharoff a fait partie de l'expédition de MM. Murchison et de Verneuil à l'Oural.

pépite de 10 kilogrammes, et plusieurs autres d'un poids de 4 et 6 ½ kilogrammes, ont été trouvées à une profondeur de peu de pouces sous le gazon. Dès l'année 1837, les mines de Nicolaefsk et d'Alexandrovsk semblaient épuisées, et l'on tenta de nouvelles explorations dans le voisinage, surtout le long du ruisseau Tachkou-Targanka. On réussit très-bien dans cette plaine marécageuse, et déjà au commencement de l'année 1842 toute la vallée avait été exploitée, à l'exception de la seule partie occupée par les usines de lavage d'or. Pendant l'été de 1842, on résolut de démolir les édifices des usines; on trouva des sables d'une richesse immense, et enfin sous l'angle même de l'usine, à une profondeur de 3 mètres, la *pépite monstre,* du poids de 36 kilogrammes. Elle est déjà placée dans les collections du corps des mines, à Saint-Pétersbourg.

Selon les notions données par M. de Humboldt dans le troisième volume de son *Examen critique de la Géographie du Nouveau-Continent,* page 330, la masse d'or trouvée dans l'Oural en 1826 était inférieure en poids à la pépite trouvée en 1502 dans les alluvions d'or de l'île d'Haïti, inférieure surtout à la pépite découverte en 1821 aux Etats-Unis, dans le comté d'Anson (monts Alleghanys, dans la Caroline du Nord), décrite par M. Köhler, élève de l'Ecole des Mines de Freiberg.

La pépite de Miask, trouvée il y a quinze ans, pèse $10^{kil},113$; celle du comté d'Anson, $21^{kil},70$; celle trouvée à Haïti, en 1502, dans les lavages d'or du Rio-Hayna, pépite si célèbre du temps de la *Conquista,* et tombée au fond de la mer dans le même naufrage où périrent Bobadilla, Roldan et le cacique belliqueux Guarionex, 14 à 15 kilogrammes.

Or la masse d'or natif trouvée en novembre 1842, dans des couches d'alluvion reposant sur la diorite, surpasse plus de deux fois le poids du *grano de oro* d'Haïti; elle pèse 36 kilogrammes.

Tel est le prodigieux accroissement du produit d'or de lavage en Russie, surtout en Sibérie, à l'est de la chaîne *méridienne* de l'Oural, que, d'après des renseignements très-précis, le produit total de l'or se sera élevé pendant tout le courant de l'année 1842 à 16000 kilogrammes (970 pouds = 15988 kilogrammes), dont la Sibérie seule, à l'est de l'Oural, a fourni plus de 7800 kilogrammes (479 pouds = 7846 kilogrammes).

Recherches sur les matières grasses du beurre;

PAR M. C. BROMÉIS.

(*Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome XLII, page 46.)

(Extrait.)

L'auteur s'est proposé de soumettre de nouveau à un examen attentif les corps gras qui existent tout formés dans le beurre; ses recherches n'ont porté que sur le beurre extrait du lait de vache.

Pour séparer le beurre frais de tout mélange étranger, M. Broméis a eu recours au procédé de M. Chevreul qui consiste à fondre le beurre à 80° et à l'agiter avec de l'eau chaude; le beurre refroidi étant abandonné à lui-même, à une température de 20°, il se forme peu à peu des grumeaux blancs cristallins que l'on purifie de l'huile interposée d'abord à l'aide d'une forte pression, ensuite par trois ou quatre cristallisations successives dans l'alcool éthéré, en exprimant à chaque fois les cristaux; la matière ainsi purifiée fond à la température constante de 48 degrés: elle offre les caractères de la *margarine* pure.

Acide margarique.

Traité par les alcalis, le corps gras précédent a fourni un savon qui, par l'addition de l'acide sulfurique, a abandonné un acide gras solide; purifié avec soin par des cristallisations répétées dans l'alcool et l'éther, en exprimant fortement à chaque fois, cet acide a présenté un point de fusion oscillant entre 58 et 60 degrés.

L'acide solide extrait du beurre s'est toujours montré identique dans les diverses préparations; la moyenne de six analyses assez concordantes est :

	Trouvé (Moyenne).	Calculé ($C^{34}H^{68}O^4$).
Carbone.....	75,95 (*)	75,92
Hydrogène...	12,52	12,39
Oxygene.....	11,53	11,69
	100,00	100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule de l'acide margarique $C^{34}H^{68}O^4$; le savon de plomb obtenu en décomposant le savon de soude par l'acétate de plomb, aiguisé de quelques gouttes d'acide acétique, a donné à l'analyse des nombres qui correspondent exactement à la formule

$$C^{34}H^{66}O^3PbO.$$

L'analyse du sel de baryte s'accorde également bien avec la

(*) L'auteur calcule ses formules et ses analyses d'après l'ancien poids atomique du carbone de M. Berzélius.

formule

$$C^{34}H^{66}O^3, BaO.$$

L'éther margarique a été obtenu plus pur qu'on ne l'avait encore préparé; il est volatil sans altération; il fond à 21°,5 et cristallise par refroidissement. Quand on traite l'éther figé par un petit excès d'alcool aqueux à une température de 40 degrés, de telle sorte que la liqueur ne soit pas saturée, et qu'on laisse refroidir à une température de 8 degrés au plus, l'éther se sépare sous la forme de longues lames cristallines que l'on peut jeter sur un filtre et exprimer à une basse température. Les nombres des analyses s'accordent entre eux et avec la formule

$$C^{34}H^{66}O^3, C^4H^{10}O.$$

En appliquant avec soin la méthode des dissolvants à l'examen de l'acide extrait de la matière grasse solide du beurre. L'auteur s'est assuré de nouveau que la saponification du beurre ne fournit pas d'acide stéarique, ainsi que M. Chevreul l'avait annoncé.

Acide oléobutyrique.

L'huile obtenue par l'expression de la margarine a été saponifiée par une lessive de potasse, le savon étendu décomposé par l'acide sulfurique; l'acide gras liquide se sépare; on le traite ensuite par l'eau bouillante pour lui enlever les acides volatils solubles dans l'eau; pour le séparer de l'acide margarique qu'il tient en dissolution, l'auteur a eu recours au procédé employé par M. Varrentrapp, procédé qui consiste à amener les acides margarique et oléique à l'état de savons de plomb qu'on traite par l'éther; on dissout ainsi l'oléate de plomb sans toucher au margarate. M. Broméis a décomposé le savon soluble dans l'éther par l'acide chlorhydrique; en agitant avec de l'eau bouillante, l'acide huileux se réunit en une masse liquide, limpide, transparente, mais colorée en jaune; pour plus de sûreté, il saponifie de nouveau par l'oxyde de plomb et recommence le traitement par l'éther. La décomposition de ce savon fournit un acide complétement exempt d'acide margarique, mais qui possède toujours une couleur jaune. Pour la faire disparaître, on dissout l'acide huileux dans dix ou douze fois son poids d'alcool ordinaire et l'on fait bouillir le tout avec une quantité suffisante de charbon animal. L'auteur est parvenu à préparer ainsi une demi-once d'acide huileux parfaitement incolore; pour dessécher l'acide, on le met en contact à froid avec du chlorure de calcium fondu; il est important de ne pas chauffer cet acide au contact de l'air en procédant à sa purification : on obtiendrait un produit dont la composition serait variable; l'acide chauffé au bain-marie, au contact de l'air, augmente en viscosité. M. Broméis a reconnu que cet effet était dû à une absorption d'oxygène; il a constaté que l'acide huileux, chauffé légèrement dans un tube

sur le mercure, absorbe l'oxygène sans qu'il y ait production d'eau ni d'acide carbonique. En ayant soin de nejamais élever la température de l'acide, en procédant à sa purification, on obtient un produit d'une composition constante et dont la densité est 0,904.

La moyenne de huit analyses est:

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	74,33	74,57
Hydrogène...	11,80	11,10
Oxygène.....	13,87	14,33
	100,00	100,00

Ces nombres s'éloignent notablement de ceux qui correspondent à l'acide oléique. D'après M. Varrentrapp, l'acide oléique et l'oléate de baryte contiennent:

	Acide oléique.	Oléate de baryte.
Carbone.....	77,10	64,59
Hydrogène...	11,44	9,35
Oxygène.....	11,46	7,68
Baryte	»	18,38
	100,00	100,00

En conséquence, M. Varrentrapp admet la formule $C^{44} H^{78} O^4, H^2 O$ pour l'acide oléique, et $C^{44} H^{78} O^3$, BaO pour le sel de baryte.

M. Broméis a formé un sel de baryte avec son acide, en décomposant le savon ammoniacal (préparé rapidement) par le chlorure de barium et lavant rapidement le précipité à l'eau chaude; un second mode de préparation qu'il a également employé consiste à décomposer le savon de soude (dépouillé de carbonate par l'alcool) par le chlorure de barium.

Ainsi préparé, ce sel a donné :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone.....	60,01	60,00
Hydrogène.....	8,64	8,60
Oxygène.....	9,25	9,31
Baryte	22,10	22,09
	100,00	100,00

M. Broméis conclut donc que l'acide huileux extrait du beurre n'est point de l'acide oléique, mais un acide gras nouveau, qu'il nomme acide oléobutyrique, et auquel il attribue la formule

$$C^{44} H^{80} O^4, H^2 O,$$

qui s'accorde bien avec la formule du sel de baryte; l'auteur a d'ailleurs cherché à contrôler cette formule par les analyses de l'oléobutyrate de soude et de l'éther oléobutyrique, et en outre par la perte d'eau éprouvée par l'acide chauffé avec de l'oxyde de plomb pur.

L'analyse de l'oléobutyrate de soude correspond bien à la formule

$$C^{44} H^{80} O^4, NaO,$$

en admettant (pour le dosage du carbone) que la soude ne demeure

qu'aux deux tiers carbonatée sous l'influence de l'oxyde de cuivre.

Ce sel a été obtenu en traitant le carbonate de soude par l'acide oléobutyrique libre, exprimant le savon, et dissolvant dans l'alcool absolu; la liqueur filtrée à chaud se prend en masse par le refroidissement; un nouveau traitement par l'alcool absolu donne le sel de soude parfaitement pur.

L'éther oléobutyrique s'obtient en dissolvant une partie d'acide pur dans quatre à cinq parties d'alcool absolu; on fait passer ensuite un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'éther se sépare; on traite le produit obtenu par l'eau bouillante, puis par l'alcool aqueux à chaud; on sépare ainsi l'acide non éthérifié et l'on ne dissout que peu d'éther; on enlève ensuite l'alcool en agitant dans l'eau bouillante. L'analyse de cet éther s'accorde avec la formule

$$C^{34}H^{60}O^4, C^4H^{10}O.$$

On aura remarqué que la quantité d'hydrogène obtenue pour l'acide libre est un peu plus forte qu'elle ne devrait l'être pour s'accorder avec la formule et avec l'analyse des combinaisons.

L'acide employé à l'analyse a perdu, sous l'influence de l'oxyde de plomb,

Trouvé.			
I.	II.	III.	Calculé.
3,71	3,66	3,67	3,21

En faisant passer pendant longtemps un courant d'hydrogène sec à travers cet acide, on a trouvé pour la perte d'eau

I.	II.	Trouvé.
3,45	3,31	3,21

L'acide employé à l'analyse avait donc retenu 0,5 d'eau qui n'ont pu être expulsés que par un courant de gaz sec.

D'après ces résultats, on voit que l'acide oléobutyrique ne saurait être confondu avec l'acide oléique, et sa composition paraîtra sans doute suffisamment établie par les analyses rapportées ci-dessus. Les réactions seules de l'acide oléobutyrique le différencient de l'acide oléique; le premier, en effet, chauffé un peu au-dessus de 100 degrés, brunit fortement, dégage de l'hydrogène carboné et un peu d'eau et d'acide carbonique; à une température un peu plus élevée il passe à la distillation des produits incolores condensables; j'ai vainement cherché à reconnaître dans le produit distillé la présence de l'acide sébacique ou de tout autre acide gras soluble dans l'eau bouillante. Si l'absence de l'acide sébacique était démontrée dans le produit distillé, même en opérant sur de fortes masses, ce qu'il n'a pas été donné à l'auteur de faire, on aurait par là un caractère certain pour distinguer l'acide oléobutyrique de l'acide oléique. La formule $C^{34}H^{60}O^4, H^2O$, trouvée par l'acide oléobutyrique, offre de l'intérêt par les rapports qu'elle paraît avoir avec

celle de l'acide margarique. Il ne serait pas impossible que l'acide oléobutyrique fût un produit d'oxydation de l'acide margarique, qu'il accompagne dans le beurre; ce point de vue offre d'autant plus d'intérêt, que l'acide margarique se prête à diverses transformations par les agents chimiques et qu'il est lui-même un produit dérivé de l'acide stéarique par oxydation (1).

Acide butyrique.

L'acide butyrique, découvert par M. Chevreul, n'a pas été analysé par lui à l'état libre, mais seulement en combinaison avec les bases : M. Chevreul a déduit de ses analyses la formule

$$C^8 H^{11} O^3,$$

pour l'acide réel tel qu'il existe dans le butyrate de plomb, par exemple. Pour faire disparaître le nombre impair d'atomes d'hydrogène, M. Berzélius a adopté la formule $C^8 H^{10} O^3$, pour l'acide réel. M. Lœwig a proposé plus récemment la formule $C^7 H^{12} O^3$. Pour lever ces incertitudes, l'auteur a jugé utile de soumettre de nouveau à l'analyse une combinaison d'acide butyrique; il a opéré sur un échantillon de butyrate de baryte appartenant à M. Liebig et préparé par M. Chevreul lui-même. L'analyse de ce sel desséché à 100 degrés, et exécutée avec les soins les plus minutieux, a donné à M. Broméis les résultats suivants;

	Trouvé.	Calculé.	
Carbone.....	31,34	31,46	C^8
Hydrogène.....	3,98	3,86	H^{12}
Oxygène.....	15,30	15,43	O^4
Baryte.....	49,33	49,25	BaO
	100,00	100,00	

En conséquence, il admet la formule $C^8 H^{12} O^3$, BaO pour le butyrate de baryte.

(1) Dans une note insérée à la suite de son Mémoire, l'auteur rend compte de quelques tentatives qu'il a faites pour obtenir un nouveau produit dérivé de l'acide margarique sous des influences oxydantes; il traite l'acide stéarique, l'acide margarique ou l'acide oléique par l'oxyde puce de plomb à une température de 120 degrés, en ajoutant l'oxyde par petites portions à la fois: il ne se dégage dans ce cas ni acide formique, ni acide carbonique, mais bien de la vapeur d'eau; en même temps la masse brune se décolore et s'épaissit, le sel de plomb est traité par l'alcool pour enlever l'acide non saponifié. On isole l'acide gras par l'acide chlorhydrique, et l'on traite de nouveau le produit obtenu par l'oxyde puce; on finit par extraire du savon de plomb un acide gras solide, fondant à 43 degrés. Les analyses de l'acide et du savon de plomb conduisent à la formule

$$C^{34} H^{66} O^4, H^2 O.$$

L'auteur n'ose pas encore adopter cette formule d'une manière définitive, attendu que son acide pouvait encore renfermer un peu d'acide margarique; néanmoins ces résultats lui semblent indiquer l'existence d'un degré d'oxydation du margaryle (radical admis par M. Liebig) supérieur à celui de l'acide margarique.

Il est fort intéressant de voir la formule de l'acide butyrique coïncider exactement avec celle de l'acide subérique, que l'on peut dériver artificiellement de l'acide margarique ; il ne semble donc pas impossible que l'acide butyrique puisse aussi prendre naissance en vertu d'une oxydation de l'acide margarique ; cette hypothèse trouvera quelque appui dans l'observation que la quantité d'acide butyrique est plus forte dans le beurre ancien que dans le beurre frais ; je rappellerai aussi que l'acide oléobutyrique, qui absorbe vingt fois son volume d'oxygène après avoir été chauffé avec de l'alcool et une trace d'acide sulfurique, acquiert alors l'odeur caractéristique d'ananas que possède l'éther butyrique. Bien que la démonstration de cette dérivation ne puisse être donnée que par des expériences nouvelles et plus étendues, on peut essayer de se représenter comme il suit la production des trois acides volatils du beurre sous une influence oxydante, en partant de l'acide oléobutyrique,

4 atomes acide oléobutyrique. $C^{136}H^{260}O^{16}$

$$= \left\{ \begin{array}{lll} \text{8 atomes acide butyrique} \ldots\ldots & C^{64} & H^{64}O^{24} \\ \text{3 atomes acide caproïque} \ldots\ldots & C^{36} & H^{66}O^{6} \\ \text{2 atomes acide caprique} \ldots\ldots & C^{20} & H^{40}O^{4} \\ & \overline{C^{120}H^{200}O^{34}} & \end{array} \right\} - H^{24} + O^{22}$$

Ainsi 40 atomes d'oxygène interviendraient : 17 éliminerait l'hydrogène à l'état d'eau, et 23 atomes se fixeraient.

Suivant l'auteur, l'analogie entre l'acide butyrique et l'acide subérique se poursuit encore dans les combinaisons ; en étudiant l'acide subérique, il a obtenu, comme M. Chevreul avec l'acide butyrique, outre le sel de plomb neutre, un sel bibasique contenant 81 pour 100 d'oxyde de plomb. L'étude comparative des sels de ces deux acides offrirait donc beaucoup d'intérêt, afin de reconnaître si leur isomérie apparente ne tiendrait pas à ce que l'un est monobasique et l'autre bibasique.

En terminant, l'auteur présente les nombres suivants, qui représentent, d'après des expériences exécutées sur 1 kilogramme de matière, la proportion relative des principes immédiats du beurre à l'état frais :

Margarine.....	68
Butyroléine	30
Butyrine, caproïne et caprine..	2
	100

Ainsi le beurre est plus riche en margarine que toutes les autres matières grasses ; comme d'ailleurs il ne contient pas de stéarine, il offre un produit éminemment propre à la préparation de l'acide margarique.

Recherches sur les alcalis organiques ;

PAR M. GERHARDT.

(Extrait.)

En examinant l'action des alcalis caustiques sur la quinine, la cinchonine et la strychnine, l'auteur de ce Mémoire a découvert une nouvelle base organique, à laquelle il donne le nom de *quinoléine*. Cette substance a pour formule

$$C^{18}H^{10}Az^{2}\ (*).$$

Elle se rapproche de la nicotine et de l'aniline par son état liquide, par l'absence d'oxygène et par la propriété qu'elle possède de se volatiliser quand on la distille avec de l'eau. Les alcalis organiques ci-dessus désignés donnent naissance à la quinoléine, en perdant une partie de leur hydrogène qui se dégage à l'état de liberté, et la totalité de leur oxygène qui se combine avec la proportion de carbone qui constitue l'acide carbonique. Cet acide reste fixé sur la potasse employée à la préparation de la quinoléine. Les formules suivantes rendent compte des divers produits de ces réactions :

$$\text{Quinine} = C^{40}H^{44}Az^{2}O^{4} = 2C^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}Az^{2} + 8H,$$
$$\text{Cinchonine} = C^{40}H^{44}Az^{2}O^{2} + 2H^{2}O = 2C^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}Az^{2} + 12H,$$
$$\text{Strychnine}\ (**) = C^{44}H^{44}Az^{2}O^{4} + 8H^{2}O = 6C^{2}O^{2} + C^{18}H^{10}Az^{2} + 24H.$$

De ces trois bases organiques, celle qui se prête le mieux à la formation de la quinoléine est la cinchonine. La strychnine réussit moins bien que les deux autres. Cette préparation a lieu de la manière suivante : on introduit quelques fragments de potasse caustique dans une cornue tubulée et on les fait fondre ; ensuite, après y avoir mis un peu de cinchonine en poudre, on chauffe davantage, de manière que l'alcoloïde brunisse, se boursoufle légèrement par suite d'un dégagement d'hydrogène, et développe enfin des vapeurs âcres qui se condensent dans le récipient avec de l'eau. A mesure qu'elles arrivent, on voit diminuer le résidu brun qui surnage la potasse ; toutefois, il ne disparaît pas complétement, car le produit de la réaction s'altère un peu par la chaleur. Il est bon de ne pas employer trop de cinchonine à la fois, mais de l'y ajouter successivement.

On obtient ainsi une eau laiteuse au fond de laquelle se trouve une huile incolore ou légèrement jaunâtre. Il ne se forme pas

(*) C = 37,5 ; H = 6,25 ; Az = 87,5.

(**) M. Regnault a donné à la strychnine une formule différente de celle que propose M. Gerhardt.

d'ammoniaque pendant la réaction, ou, s'il s'en forme, ce n'est qu'accidentellement et en petite quantité. On peut rectifier l'eau laiteuse si le produit qui s'y trouve est trop coloré, ce qui n'arrive pas par l'emploi de la cinchonine.

La quinoléine possède une odeur caractéristique qui rappelle celle de la fève de saint Ignace, et qui est si prononcée, qu'elle fournit un bon moyen de reconnaître si la quinoléine se développe dans une réaction. Ainsi, par exemple, on la remarque dans la distillation sèche de la quinine; seulement alors elle est mêlée d'une odeur ammoniacale, et la réaction n'est point nette.

Elle est plus pesante que l'eau; elle s'y dissout en faible proportion et la rend laiteuse, lorsqu'on l'y ajoute en grand excès; soumise à l'ébullition avec de l'eau, elle distille sans altération; mais, seule, elle est facilement décomposée par la chaleur. Les acides, même l'acide acétique et d'autres acides végétaux, éclaircissent la solution et dissolvent complétement la quinoléine. Celle-ci change alors d'odeur, et prend, en saturant les acides, l'odeur du jus d'herbes. Cependant ces sels, une fois cristallisés et redissous, ne présentent aucune odeur.

La quinoléine est extrêmement âcre et amère; ses sels possèdent aussi beaucoup d'amertume; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. A petite dose, elle ne paraît pas avoir des propriétés vénéneuses; du moins, une goutte de cet alcaloïde, placée dans la gueule d'un lapin, n'a paru nullement l'incommoder.

La dissolution aqueuse de la quinoléine bleuit fortement le tournesol rouge et présente l'odeur propre à cet alcaloïde: elle ne précipite pas le nitrate de fer, le sulfate de cuivre, ni l'acétate de plomb, probablement parce qu'elle est trop faible pour déplacer les bases de ces sels; d'un autre côté, elle précipite en blanc le nitrate d'argent, ainsi que les bichlorures de mercure, d'or et de platine. La solution hydrochlorique de la quinoléine produit également des précipités dans la solution de ces chlorures.

L'acide chromique donne un précipité jaune et cristallin; la teinture d'iode et celle du brome colorent en rouge-brun la solution laiteuse de la quinoléine.

Cette substance produit des sels bien définis et cristallisables; séparée de ses combinaisons par un alcali minéral, elle reparaît avec son odeur particulière.

Le sulfate forme de beaux cristaux blancs et radiés, fort solubles dans l'eau et l'alcool. L'hydrochlorate cristallise en fines aiguilles; le nitrate aussi.

Le chloroplatinate de quinoléine se dépose sous la forme de flocons jaunes, abondants, quand on verse une dissolution de bichlorure de platine dans l'hydrochlorate de quinoléine. Lorsque les dissolutions sont étendues de beaucoup d'eau, on obtient du jour

au lendemain le même sel en fort belles aiguilles aciculaires. De tous les sels de quinoléine, le chloroplatinate est celui que l'on peut préparer et purifier avec le plus de facilité; séché à 100 degrés, il a pour formule

$$C^{76}H^{40}Az^4 + 2(H^2Cl^2PtCl^4).$$

C'est de l'analyse de ce sel cristallisé et bien pur qu'a été déduite la composition de la quinoléine,

$$(C^{76}H^{40}Az^4).$$

La codéine et le pipérin ne donnent pas naissance à la quinoléine dans leur contact avec la potasse caustique. Une nouvelle analyse du pipérin, faite par M. Gerhardt, confirme la composition attribuée par M. Regnault à cette substance. Elle a pour formule :

$$C^{64}H^{38}Az^2O^6.$$

Quant à la codéine, il indique des résultats différents : suivant lui, cet alcali organique a pour composition

$$C^{72}H^{42}Az^2O^6 + 2H^2O.$$

M. Regnault avait trouvé $C^{70}H^{40}Az^2O^5$ pour la formule de la codéine anhydre déposée d'une dissolution éthérée.

Sur des incendies qui paraissent dus à des chutes d'aérolithes.

(Extrait d'une Lettre de M. le juge de paix de Montierender à M. Arago.)

Depuis quatre ou cinq mois, de trop nombreux incendies désolent nos contrées, et toutes les recherches et les investigations de l'autorité, quoique des plus actives et des plus scrupuleuses pour découvrir les causes de ces tristes événements, sont jusqu'à ce jour restées sans résultat.

Est-ce la malveillance, est-ce la négligence ou l'imprudence qu'il faut accuser? Voilà les questions que chacun se fait sans pouvoir les résoudre.

Il est remarquable que souvent deux incendies ont éclaté presqu'en même temps, c'est-à-dire à quelques heures l'un de l'autre, et à une distance assez rapprochée et telle que si ce n'est dans le même endroit, c'est au plus à 5 ou 10 kilomètres.

Il n'est pas moins remarquable qu'aucun de ces sinistres n'a pris naissance dans la partie des habitations où il y a des foyers et où l'on porte habituellement du feu ou de la lumière; c'est au contraire dans des granges, des écuries, des remises ou autres bâtiments séparés et souvent éloignés du principal corps habité, et toujours dans les combles, que le feu a pris.

Dès le principe, ces circonstances toutes particulières ont naturellement porté à attribuer ces malheurs à la malveillance; mais la non-découverte d'aucun coupable dans des cas aussi multipliés a nécessairement fait changer d'opinion et rejeter les causes tantôt sur la négligence, tantôt sur l'imprudence. Ceci est-il mieux fondé? c'est douteux. Et en effet, en présence de sinistres se renouvelant à chaque instant, et lorsque chacun tremble d'être victime à son tour, est-on négligent ou imprudent? Non certainement, et la police atteste d'ailleurs des soins et de la vigilance apportés de toutes parts pour prévenir de si terribles accidents.

Cependant ils ne sont pas moins fréquents aujourd'hui que précédemment, et il y a évidemment une cause : ne pourrait-elle pas résulter des phénomènes assez singuliers qui ont été signalés ici, et que je vais avoir l'honneur de vous faire connaître.

1°. A Montierender, le 18 novembre dernier, à 11 heures du soir, une jeune fille, entrant dans sa chambre ayant jour sur un jardin clos, vit une forte lueur passer et frapper les vîtres de sa fenêtre; elle pensa que quelqu'un traversait le jardin portant un fallot ou une chandelle allumée, et étant allée ouvrir cette fenêtre, elle ne vit plus rien ni n'entendit personne. Le lendemain 19, à 2 heures après midi, le grenier de cette chambre et ceux de quatre maisons voisines étaient enflammés avant qu'aucun secours eût pu être porté.

2°. A Boulancourt, distant de Montierender de 1 myriamètre, le 10 novembre, à 9 heures du soir, on aperçut une grande flamme s'échapper de la toiture d'une grange, bien séparée de la ferme; on eut peur d'abord, puis on prit cette flamme pour une étoile filante et on ne s'en occupa pas davantage; mais le 12, entre 11 heures et minuit, cette grange était en feu dans toute l'étendue de son faîte, avant même qu'on eût pu s'en apercevoir.

3°. A Montierender, dans les premiers jours de décembre, entre 5 et 6 heures du matin, on vit, allant de l'ouest à l'est, un globe lumineux jetant une si grande lumière, que plusieurs personnes sortirent de leurs maisons, persuadées que ces maisons étaient en feu, et elles entendirent d'assez forts petillements au passage de ce phénomène.

Les personnes de Montierender crurent voir ce globe peu élevé au-dessus des maisons, et se jeter dans une prairie à peu de distance entre le pays et la forêt; et des individus se trouvant sur les routes et dans la campagne, rapportèrent avoir vu ce globe au delà de Montierender et descendre sur la forêt.

4°. Enfin, le 8 du présent mois, entre 8 et 9 heures du soir, à Montierender on vit un pareil globe qu'on s'imagina sortir d'une cheminée à l'ouest du pays et marcher aussi à l'est. Arrivé

au-dessus du cimetière, ce globe, qui cette fois ne produisait aucun pétillement, se divisa en trois parties dont l'une descendit sur le cimetière, tandis que les deux autres se perdaient derrière les maisons ; on fut sur-le-champ examiner l'endroit du cimetière où la première partie semblait être tombée, et on n'y remarqua absolument rien.

Le lendemain, 9, à 8 heures du soir, à 5 kilomètres et à l'ouest de Montierender, un incendie éclatait dans une grange et la réduisait en cendres, ainsi que les bâtiments qui y tenaient ; les fermiers ne s'aperçurent du désastre que lorsque la grange était totalement enveloppée par les flammes, et que déjà les combles de la maison fermière étaient atteints.

Voilà, monsieur, quatre circonstances qui vous paraîtront peut-être mériter l'attention de la science ; c'est dans ce but que j'ai l'honneur de vous les signaler. L'Académie seule est compétente pour reconnaître si ces phénomènes atmosphériques peuvent ou non occasionner les malheurs qui nous frappent.

Baromètre.

Le public s'est beaucoup occupé de l'abaissement que le baromètre a subi pendant les derniers ouragans. A Paris, la moindre hauteur de la colonne mercurielle, dans la journée du 12 janvier, a été, à 4 heures du matin (après réduction à zéro du thermomètre centigrade), de $726^{mm},2$. Cette faible hauteur a étonné à bon droit. Mais on s'est grandement trompé en soutenant que rien de pareil n'avait été observé jusqu'ici. Pour le prouver, M. Arago a extrait les deux nombres suivants, d'un Mémoire qu'il rédigea en 1823, sur la marche graduelle de la tempête du 24 décembre 1822 :

Paris.... ..... le 24 déc., à 11 h. ½ du soir : Barom. à zéro. 713,11.
Boulogne-sur-Mer.. le 25 déc., à 5 h. du matin : Barom. à zéro. 710,47.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — FÉVRIER 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	A MIDI.
1	761,08	+ 8,9		760,59	+10,8		760,26	+10,9		760,66	+10,1		+11,2	+ 7,0	Couvert	S. S. O.
2	757,86	+ 8,2		756,65	+ 9,8		755,24	+11,0		756,46	+ 6,5		+11,1	+ 7,2	Couvert	S. S. O.
3	752,62	+ 5,7		749,41	+ 8,6		745,21	+ 8,0		737,09	+ 4,4		+ 9,0	+ 4,2	Nuageux	S. O. fort.
4	742,76	— 1,2		742,76	— 0,2		741,78	+ 0,6		747,61	— 0,2		+ 1,1	— 2,8	Neige	N. O. fort.
5	750,49	+ 1,8		751,03	+ 2,5		750,89	+ 2,2		751,83	+ 1,8		+ 2,9	— 2,2	Couvert	N. N. O.
6	751,42	+ 1,3		751,08	+ 2,0		751,10	+ 2,3		752,03	— 0,4		+ 2,3	— 0,5	Couvert	O. N. O.
7	754,52	— 0,4		754,38	+ 1,6		754,07	+ 2,6		755,02	+ 0,3		+ 2,7	— 2,3	Beau	N.
8	755,98	+ 0,1		755,26	+ 1,7		754,90	+ 2,6		755,66	+ 0,1		+ 3,0	— 0,9	Très-nuageux	N. N. E.
9	754,82	— 0,2		754,43	+ 0,5		753,63	+ 1,4		753,02	+ 0,9		+ 1,7	— 1,2	Neige abondante	E. N. E.
10	749,82	+ 0,9		749,51	+ 1,5		749,38	+ 1,6		752,08	+ 1,3		+ 2,2	+ 0,2	Couvert	N. N. E.
11	754,72	+ 0,6		753,84	+ 2,0		753,32	+ 2,2		754,24	+ 1,0		+ 2,2	0,0	Brouillard	E. N. E.
12	754,67	+ 2,0		754,86	+ 3,0		754,36	+ 3,0		755,76	+ 2,8		+ 3,5	0,0	Couv., brouill. léger.	N. E.
13	755,46	+ 0,4		755,08	+ 2,5		753,79	+ 4,2		753,71	+ 1,0		+ 4,2	— 0,7	Beau	E. N. E.
14	750,90	— 0,4		749,97	+ 2,3		748,19	+ 3,6		747,10	— 0,4		+ 4,0	— 3,8	Beau	N.
15	742,50	+ 0,6		740,95	+ 1,2		739,14	+ 1,6		738,45	0,0		+ 2,0	— 2,0	Couvert	N. E.
16	733,49	+ 0,1		733,34	+ 0,2		731,99	+ 1,2		732,77	+ 1,0		+ 1,5	— 0,7	Pluie fine	N. E.
17	743,32	+ 0,9		744,17	+ 1,0		742,66	+ 1,0		738,68	+ 1,0		+ 1,1	— 0,2	Neige abondante	E. N. E.
18	738,45	+ 1,9		739,16	+ 3,1		739,07	+ 4,4		739,81	+ 3,6		+ 4,6	+ 0,8	Brouillard	Calme.
19	738,49	+ 4,9		738,44	+ 9,8		737,74	+12,2		739,43	+10,3		+12,0	+ 2,4	Couvert, brouillard	N. N. E.
20	740,86	+ 8,6		740,08	+11,0		740,71	+ 9,8		742,26	+ 7,2		+11,5	+ 5,7	Couvert	S.
21	744,45	+ 8,6		743,55	+11,7		742,21	+12,5		740,86	+ 8,5		+12,8	+ 5,4	Très-nuageux	S. S. E.
22	742,68	+ 7,7		742,91	+11,8		742,48	+12,8		743,90	+ 7,5		+13,2	+ 4,5	Beau	S. S. O.
23	743,16	+ 5,4		742,14	+10,3		741,32	+12,5		742,98	+ 8,5		+12,7	+ 3,0	Beau	N. E.
24	744,91	+ 3,2		745,02	+ 6,0		744,83	+ 6,1		745,39	+ 5,0		+ 6,0	+ 2,1	Couvert	N. E.
25	744,59	+ 4,0		744,44	+ 5,2		744,11	+ 6,0		744,78	+ 5,3		+ 6,0	+ 3,0	Pluie	E. N. E.
26	747,16	+ 4,5		746,84	+ 5,2		745,42	+ 6,0		741,29	+ 4,2		+ 6,0	+ 3,3	Pluie	O. N. O.
27	730,73	+ 8,2		729,24	+10,6		727,99	+10,2		727,18	+ 6,7		+10,8	+ 3,4	Couvert	S.
28	727,94	+ 6,8		730,57	+ 8,0		733,44	+ 6,8		741,39	+ 5,2		+ 8,0	+ 4,0	Couvert	N. N. O.
1	733,14	+ 2,5		742,31	+ 3,9		751,65	+ 4,3		752,15	+ 2,5		+ 4,7	+ 0,9	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	745,29	+ 2,0		744,99	+ 3,6		744,10	+ 4,3		744,22	+ 2,8		+ 4,7	+ 0,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,964
3	740,70	+ 6,3		740,59	+ 8,6		740,23	+ 9,1		740,97	+ 6,4		+ 9,4	+ 3,6	... Moy. du 21 au 28	Terr. 6,275
	746,78	+ 3,4		746,42	+ 5,1		745,69	+ 5,7		746,12	+ 3,8		+ 6,0	+ 1,4	... Moyenne du mois.....	+ 3,7

Recherches sur les combinaisons de l'eau avec les hydracides;

PAR M. A. BINEAU,

Professeur de chimie à la Faculté des Sciences de Lyon.

L'espoir de découvrir des faits propres à répandre de la lumière sur les rôles de l'eau dans les combinaisons dont elle fait partie, l'ambition d'ajouter des observations nouvelles à l'histoire chimique des hydracides, dont l'étude présente tant d'intérêt, le désir de vérifier les résultats que j'avais antérieurement obtenus sur l'un d'eux, à l'aide de ressources qui ne permettaient qu'une approximation éloignée; telles sont les causes qui m'ont entraîné dans les recherches qui font l'objet de ce Mémoire. On y verra des analyses multipliées. J'avais à cœur d'asseoir sur des preuves nombreuses la singularité des formules atomiques auxquelles je suis arrivé.

Acide chlorhydrique sédécihydraté.

Il fut reconnu par Dalton que l'acide chlorhydrique en dissolution soit saturée, soit étendue, finit, après une ébullition prolongée, par être amené à un état de concentration identique dans tous les cas; et qu'arrivé à ce point, il passe à la distillation sans éprouver de changement. La composition qu'il présente alors a déjà été indiquée dans un Mémoire que j'ai publié sur les densités de vapeur, mais je ne l'ai mentionné que d'une façon en quelque sorte accidentelle, et sans y joindre les données de l'expérience. Depuis cette époque j'ai répété encore plusieurs fois la même analyse, en opérant à chaque fois sur des produits d'opérations différentes, préparés tantôt avec un acide plus étendu, tantôt avec un acide plus concentré.

I. 1^{gr},266 d'acide, traités par l'azotate d'argent, ont donné 1,001 de chlorure, ou 79,1 pour 100;

II. 3,400 d'acide, mêlés avec un excès d'ammoniaque, ont laissé un résidu de 1,020 ou 30,0 pour 100;

III. 12,585 d'acide ont fourni 3,715 de sel ammoniac ou 29,5 pour 100;

IV. 3,462 d'acide ont produit 2,752 de chlorure d'argent, ou 79,5 pour 100;

V. 9,906 d'acide ont formé 2,947 de sel ammoniac ou 29,82 pour 100;

VI. 12,208 d'acide ont donné 3,640 de sel ammoniac ou 29,74 pour 100. Après évaporation effectuée à 100 degrés, le résidu s'était refroidi dans l'air desséché par de l'acide sulfurique.

On déduit des résultats qui précèdent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Acide réel pour 100.	20,1	20,4	20,1	20,17	20,22	20,27

Ce qui correspond à

1 équiv. ou 4 vol. d'acide chlorhydrique.	455,1	ou	20,17
16 équiv. ou 32 vol. de vapeur d'eau.....	1799,7		79,82
	2254,8		100,00

La densité de ce composé est 1,101 à 15 degrés; son point d'ébullition m'a offert de grandes variations suivant la nature et même la forme des vases où je le faisais chauffer. Sous la pression de 0^{m},75 il bouillait dans un creuset de platine à 107°,5. Dans un petit flacon du même métal, l'ébullition avait lieu à environ 110 degrés. Le thermomètre venait-il alors, en s'enfonçant davantage, à toucher le fond du flacon, la formation de la vapeur devenait tout à coup si vive qu'une partie du liquide était projetée avec force. Quand l'acide était renfermé dans une cornue de verre tubulée contenant des fragments de platine, l'ébullition avait lieu à 110 degrés; en l'absence de ces fragments, elle se faisait à 112 degrés.

L'acide chlorhydrique hydraté produit en bouillant un volume de vapeur égal à la somme des volumes qu'occuperaient séparément le gaz chlorhydrique et la vapeur aqueuse. De nombreuses expériences exécutées dans le but de vérifier cette conclusion m'ont fait reconnaître en même temps que les vases de verre où se gazéifait l'acide, étaient

attaqués d'une manière sensible. Cette réaction de l'acide sur le verre a jeté dans les résultats de mes divers essais une discordance qui d'abord m'étonna singulièrement. Dans sept expériences successives, j'ai obtenu par la méthode de M. Dumas, pour densité de la vapeur de l'acide chlorhydrique hydraté, les nombres 0,750, 0,736, 0,702, 0,748, 0,723, 0,727, 0,717. La cinquième expérience et la sixième ont été effectuées dans des fioles en verre vert: le verre vert n'a pas résisté non plus à l'action de l'acide.

Avant d'essayer l'emploi des fioles, j'ai voulu me servir de cornues de même matière d'environ $0^{lit},2$ de capacité, présentant l'épaisseur accoutumée, et, sans chercher à en développer la cause, je me fais un devoir d'avertir de ce qui m'est arrivé ceux qui seraient comme moi tentés de recourir à ces sortes de vases en pareille circonstance. La première fiole a cédé sous l'effort de la pression atmosphérique au sortir du bain de chlorure de calcium où elle avait été chauffée; une autre s'est brisée dans le bain même en se refroidissant; enfin une troisième, après avoir été retirée du bain de chlorure, s'est laissée laver et essuyer, puis vola spontanément en éclats au moment où j'allais la poser sur le plateau de la balance.

J'ai fini par avoir recours à la méthode de M. Gay-Lussac, qui permet d'éviter l'excès d'acide et le contact prolongé de sa vapeur avec le vase. Alors la densité obtenue a été de 0,69 (1). La théorie indiquerait 0,695, en n'admet-

(1) 1. Acide employé..... $0^{gr},393$
Température de la vapeur..... 113° 117°
Volume de la vapeur..... $654^{c.c.}$ $658^{c.c.}$
Différ. des niveaux du mercure. 31^{mm} 30^{mm}
Pression atmosphérique, 746^{mm}.
Densité..... 0,688 0,690

En se basant sur le coefficient de la dilatation antérieurement admis pour les gaz, on trouverait 0,695.

II. Acide employé..... $0^{gr},154$ Température de la vapeur. 113°
Volume de la vapeur.. $271^{c.c.}$
Différence entre les niveaux du mercure..... 67^{mm}
Pression atmosphérique..... 753 Densité..... 0,686

Remarquons que pendant ces expériences le mercure étant notablement

tant point de condensation dans les volumes des composants pris à l'état gazeux.

Toutes les fois que l'air est très-humide, l'acide chlorhydrique concentré par l'ébullition y répand de légères fumées. En général il tend peu à s'altérer en restant au libre contact de l'atmosphère. J'en ai laissé pendant un mois dans un flacon débouché, et son degré aréométrique n'avait pas changé. Toutefois, il n'en a pas été de même d'un autre, qui, placé dans une capsule, avait été abandonné pendant huit à dix mois dans un placard fort humide. Il ne marquait plus que 10°B., et ne contenait que 15 à 16 pour 100 d'acide réel. D'un autre côté, dans de l'air sec, l'acide chlorhydrique sédécihydraté, bien loin de s'affaiblir, se concentre, ainsi que le prouveront les expériences que je vais rapporter.

L'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau me paraît très-avantageux à employer pour les essais alcalimétiques, en raison de la facilité avec laquelle il se prépare et se conserve. Il suffira, pour l'obtenir, d'étendre l'acide du commerce jusqu'à ce qu'il marque 13 à 14 degrés à l'aréomètre de Baumé, et de le distiller à feu doux, en mettant à part les premiers produits et évitant de pousser la distillation jusqu'à siccité. Avec ces précautions l'addition du chlorure de barium devient inutile.

Acide chlorhydrique duodécihydraté.

Ayant placé sous des cloches à côté de fragments de chaux vive un ou deux centilitres d'acide chlorhydrique à divers degrés de dilution, et ayant examiné quinze jours après les liquides restants, je les trouvai sensiblement plus fumants que l'acide obtenu par une ébullition prolongée. En comparant la quantité d'eau de chaux qu'ils neutralisaient avec celle

---

plus échauffé que la dissolution du chlorure de calcium qui entourait la vapeur, la température de celle-ci devait être un peu plus haute que celle de la dissolution. Comme on l'a supposée identique, on a donc fait une petite erreur tendant à diminuer le chiffre de la densité.

que saturait ce dernier, je reconnus que la proportion d'acide réel contenu en eux variait entre 23 et 25 pour 100.

La potasse caustique ayant été substituée à la chaux et renouvelée de temps en temps, les variations se sont trouvées comprises entre 24,1 et 25,2 pour 100.

Je mis ensuite simultanément sous une même cloche de l'acide sulfurique, de la chaux vive et de l'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau. L'acide chlorhydrique concentré par ce moyen m'offrit une fois 24,7 pour 100 d'acide réel, et une autre fois 25,5.

Enfin, je fis passer dans de l'acide chlorhydrique à 20° B. un courant d'air desséché par du chlorure de calcium, et j'en soumis une autre portion à un courant d'acide carbonique pareillement desséché. J'opérais sur environ un décilitre de liquide. Au bout d'une dixaine de jours, le degré aréométrique des deux liqueurs était descendu à 18 degrés. Après quatre mois, il n'était plus que de 16°,5. L'expérience ayant été encore prolongée pendant deux mois, l'un marqua à l'aréomètre 16°,4 et l'autre 16°,3. Le premier fut de nouveau exposé pendant quinze jours à l'action du courant d'air sec : son titre n'éprouva aucune variation. Alors je les analysai l'un et l'autre.

I. 0gr,675 de l'acide qui avait été soumis au courant d'air sec ont exigé, pour être neutralisés, 92 divisions et demie d'une eau de chaux dont 540 divisions saturaient 4,95 d'acide chlorhydrique sédécihydraté, ou 1 gramme d'acide anhydre.

II. 10,87 du même ont produit 4,057 de chlorhydrate d'ammoniaque;

III. 10,152 de l'acide qui avait été traité par le courant de gaz carbonique ont fourni 3,743 de sel ammoniac.

La vaporisation effectuée à froid et en l'absence de l'humidité, amène donc finalement l'acide chlorhydrique aqueux à présenter la composition suivante :

		D'après le calcul.		I.	II.	III.
Acide réel...	1 équiv. ou 4 vol.	455,1	25,2	25,4	25,4	25,1
Eau....	12 équiv. ou 24 vol. vap.	1350,0	74,8	74,6	74,6	74,9
		1805,1	100,0	100,0	100,0	100,0

Par conséquent, la quantité de gaz chlorhydrique que retient l'eau après une ébullition prolongée sous la pression ordinaire, n'est que les trois quarts de celle qui y resterait unie si l'ébullition avait lieu sous une très-basse pression sans élévation de température.

La densité de l'acide chlorhydrique duodécihydraté a été trouvée de 1,128 à la température de 14°. Sous la pression de $0^m,76$, il a commencé à entrer en vive ébullition vers 106°.

Acide bromhydrique décihydraté.

L'eau fortement chargée de gaz bromhydrique en perd une partie à la distillation. Si, au contraire, la dissolution contient peu d'acide, elle se concentre par la chaleur. L'hydracide du brome se comporte donc sous ce rapport comme celui du chlore, et, de même que celui-ci, une ébullition prolongée l'amène à un état fixe de combinaison avec l'eau, mais les proportions d'eau et d'acide ne sont plus les mêmes.

I. $0^{gr},567$ d'acide bromhydrique hydraté ont exigé pour leur neutralisation 134 divisions d'une eau de chaux, dont 219 divisions neutralisaient 1 gramme d'acide chlorhydrique sédécihydraté, et dont par conséquent 1 division correspondait à 0,002006 d'acide bromhydrique anhydre.

II. 0,506 d'un autre ont été saturés par 119 divisions de la même eau de chaux;

III. 0,534 d'un troisième l'ont été par $125^d,5$ de cette même liqueur;

IV. 1,260 d'un quatrième ont été neutralisés par $205^d,5$ d'une solution de potasse dont 74,5 saturaient 0,481 d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau;

V. 0,606 d'un cinquième ont été saturés par $98^d,5$ de la même solution;

VI. 1,245 d'un sixième l'ont été par $204^d,5$;

VII. 1,138 du même produit ont demandé pour leur saturation 183 divisions d'une autre dissolution de potasse, dont $48^d,5$ neutralisaient 0,321 d'acide chlorhydrique bouilli;

VIII. 1,507 du même ont donné 1,662 de bromure d'argent.

Ces données conduisent à la composition qui suit:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide réel pour 100..	47,4	47,2	47,1	46,2	46,1	46,6	46,8	46,9
1 équiv. ou 4 vol. d'acide bromhydrique					= 990,8	ou bien	46,83	
10 équiv. ou 20 vol. de vapeur d'eau					= 1125,0		53,17	
					2115,8		100,00	

L'acide bromhydrique décihydraté pèse spécifiquement 1,486 à 20°, répand à l'air de légères fumées, et bout à 126°, sous la pression de $0^m,75$. Le produit aériforme dans lequel la chaleur le transforme, présente une densité moyenne entre celles de ses composants. Le nombre théorique serait 0,975. Les nombres déduits d'expériences faites par le procédé de M. Gay-Lussac sont 0,973 (1) et 0,976 (2).

Cet acide se concentre en se vaporisant dans l'air sec ou dans le vide à côté de potasse caustique récemment calcinée.

I. $0^{gr},422$, résidu d'un acide bromhydrique à 10 équivalents d'eau qui avait séjourné sous une cloche à côté de nombreux fragments de potasse, ont exigé pour être neutralisés 271 divisions d'une solution de potasse dont 181,5 avaient neutralisé 0,321 d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau ;

II. 0,739 d'un autre ont donné 0,895 de bromure d'argent ;

III. 0,568 d'acide concentré dans le vide desséché par de la potasse, ont été saturés par 101 de potasse dissoute. 48,5 de celle-ci saturaient 0,321 d'acide chlorhydrique bouilli.

IV. 0,742 d'un autre ont été saturés par 130,5 de potasse dissoute dont 49 neutralisaient la même quantité 0,321 d'acide chlorhydrique.

V. De l'acide bromhydrique décihydraté a été soumis pendant quinze jours à un courant d'air sec ; on opérait seulement sur quelques grammes. $0^{gr},739$ du résidu ont été neutralisés par $73^d,65$ d'une solution de potasse dont 100,8 saturaient 1,1275 d'acide chlorhydrique sédécihydraté.

VI. Après quelques jours pendant lesquels l'expérience fut continuée, il fallait $30^d,3$ de la même potasse pour la neutralisation de 0,306 d'acide ;

---

(1) Acide employé..... $0^{gr},295$ Volume de la vapeur.. $354^{c.c.}$
Pression atmosphérique... $0^m,752$ Température..... 134°
Différence des niveaux du mercure..... $0^m,025$
Le mercure ayant décomposé une partie de l'acide, il est resté après l'expérience 6 centimètres cubes de gaz hydrogène à 21 degrés sous la pression de $0^m,752$. Il y a donc eu 0,082 d'acide bromhydrique qui ont été détruits, et il faut déduire du volume observé, 92 centimètres cubes occupés par l'hydrogène et la vapeur aqueuse. Ce qui réduit le poids de l'acide à 0,213 et le volume de vapeur à 262 centimètres cubes.

(2) Acide employé..... $0^{gr},329$ Volume de la vapeur. $387^{c.c.},5$
Pression atmosphérique $0^m,752$-0,013 Température..... 132°
Hydrogène humide à 21 degrés, sous la pression de $0^m,752$.. $8^{c.c.},1$
Ce qui conduit aux réductions suivantes :
Acide resté indécomposé, 0,2185. Vol. de sa vapeur.. $262^{c.c.},7$.

VII. Enfin, deux jours après, l'acide réduit à 0,224 a demandé pour être neutralisé 22,2 de potasse;

VIII. Un autre acide bromhydrique aqueux qui contenait 61 pour 100 d'acide réel fut traité pareillement par un courant d'air sec, puis au bout de quelques jours essayé par une solution de soude dont $59^{d},4$ neutralisaient 1,1275 d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau. Il en fallut 12,0 pour saturer 0,200 d'acide bromhydrique.

IX. Quelque temps après, 0,848 du liquide restant exigeaient pour leur neutralisation 51,2 d'une soude dont 59,7 saturaient 1,1275 d'acide chlorhydrique hydraté.

On déduit de ces données :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
Ac. réel p. 100.	49,9	51,5	51,7	50,4	49,0	48,7	48,7	50,0	50,1

Les dernières expériences qui ont été faites pendant que le thermomètre n'a varié que de 20 à 25 degrés font voir que la vaporisation effectuée à cette température et à l'abri de l'influence de la vapeur d'eau laisse 9 équivalents d'eau avec 1 équivalent d'acide bromhydrique.

1 équiv. ou 4 vol. d'acide bromhydrique.	990,8 ou bien	49,46
9 équiv. ou 18 vol. de vapeur d'eau.....	1012,5	50,54
	2003,3	100,00

Les premières expériences ont eu lieu à des températures plus basses. De là, peut-être, la proportion plus considérable d'acide qu'elles ont donnée.

Acide bromhydrique bromuré.

L'acide bromhydrique aqueux, quand il est très-concentré, dissout énormément de brome. Il en prend aussitôt la couleur, et dans un flacon de deux ou trois centimètres de diamètre, l'œil ne saurait établir de distinction entre l'acide bromuré et l'excès de brome. Pour les distinguer, il faut que le mélange soit placé dans un tube ou dans un flacon très-étroit. Alors le brome se décèle en l'interposant entre l'œil et la lumière. La surface de contact des deux liquides se reconnaît aussi par la lumière qui y est réfléchie. Ajoute-t-on de l'eau à l'acide concentré saturé de brome, une précipitation abondante de ce corps simple a lieu sur-le-

champ, et la dissolution qui surnage renferme avec l'acide bromhydrique trois fois autant de brome qu'il y en a dans celui-ci.

Pour faire l'analyse de l'acide bromhydrique bromuré, j'ai mis à profit la facilité avec laquelle ce produit, surtout lorsqu'il est délayé dans beaucoup d'eau, abandonne à l'air libre le brome qui le colore sans que l'acide s'évapore sensiblement.

$0^{gr},373$ d'acide bromuré étendu ont exigé pour leur décoloration (1) $12^{c.c.},15$ de liqueur arsénieuse chlorométrique (contenant $4^{gr},439$ d'acide arsénieux par litre, et dont par conséquent chaque centimètre cube représentait $0^{gr},007004$ de brome). 0,372 du même, après volatilisation du brome, ont exigé pour être neutralisés $5^{c.c.},7$ d'une solution de potasse dont $101^{c.c.},5$ saturaient $1^{gr},1275$ d'acide chlorhydrique à 16 proportions d'eau. On déduit de là pour la composition du liquide analysé : 69,7 pour 100 d'eau, 7,5 d'acide bromhydrique, 22,9 de brome excédant.

Des essais sur d'autres produits semblables m'ont donné des résultats pareils.

J'ai fait, d'autre part, diverses recherches sur des acides plus concentrés; ils se sont trouvés beaucoup plus bromurés. L'un d'eux par exemple a offert 75,3 de brome, 11,0 d'acide bromhydrique et 13,7 d'eau.

L'iode est bien plus soluble dans l'eau chargée d'acide bromhydrique que dans l'eau pure : toutefois, j'ai constaté que la quantité d'iode qui est dissoute par l'acide bromhydrique décihydraté ne dépasse pas 3 à 4 p. 100 de son poids.

(1) Le moment où tout le brome était amené à l'état d'acide bromhydrique pouvait se reconnaître par la disparition de la couleur rougeâtre qui rend apparent environ $\frac{1}{10000}$ de brome. Mais l'époque où l'on doit cesser de verser la liqueur arsénieuse se manifeste encore mieux en ajoutant au liquide bromuré quelques gouttes d'eau amidonnée et de dissolution aqueuse d'iode; la couleur bleue de l'iodure d'amidon, dont on pourrait aussi tirer parti dans la chlorométrie, ne se montre d'une manière persistante que quand tout le brome est complétement hydrogéné.

Acide iodhydrique undécihydraté.

Dans l'acide iodhydrique aqueux soumis à une ébullition prolongée on découvre un nouveau genre d'hydratation plus extraordinaire encore que ceux des acides chlorhydrique et bromhydrique; obtenu soit avec un acide plus étendu, soit avec un acide plus concentré, il est composé de

1 équiv. ou 4 vol. d'acide iodhydrique	=	1592,0	ou 56,26
11 équiv. ou 22 vol. d'eau	=	1237,5	43,74
		2829,5	100,00

En effet, I. $2^{gr},930$ d'acide iodhydrique concentré par l'ébullition ont donné 3,057 d'iodure d'argent, ou 104,3 pour 100;

II. 2,155 du même ont été étendus de beaucoup d'eau et portés à l'ébullition. La couleur du produit qui était légèrement rougeâtre, ayant ainsi disparu, on l'a traité par l'azotate d'argent, et on a obtenu 2,235 d'iodure, ou 103,7 pour 100.

III. 0,359 d'acide obtenu en faisant bouillir celui qui a servi aux analyses précédentes ont été neutralisés par $31^{c.c},3$ d'une eau de chaux dont il fallait $109^{c.c},5$ pour saturer 1 gramme d'acide chlorhydrique sédécihydraté;

IV. 0,617 d'un autre ont été neutralisés par 23,3 d'une liqueur alcaline dont 47,2 saturaient 1 gramme d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau;

V. 5,770 du même ont produit 6,000 d'iodure d'argent ou 104,2 p. 100;

VI. 1,325 du dernier produit passé à la distillation en concentrant le précédent, ont donné lieu à 1,377 d'iodure d'argent, ou 103,9 pour 100;

VII. 0,419 d'un cinquième acide hydraté préparé en faisant bouillir une dissolution très-chargée d'acide iodhydrique ont été neutralisés par 15,9 de la liqueur alcaline du numéro IV;

VIII. 0,666 du dernier produit distillé pendant l'ébullition du précédent, ont été neutralisés par 25,5 de la même liqueur.

De ces données résultent :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
Acide réel pour 100..	"	56,3	56,2	56,4	"	"	56,7	57,2
Ac. et iode excédant..	56,6	"	"	"	56,6	56,4	"	"

Tous les produits analysés étaient légèrement colorés; cependant celui du n° VI l'était à peine. D'ailleurs les résultats obtenus démontrent que la quantité d'iode qui a occasionné cette coloration était extrêmement faible.

On sait que l'acide iodhydrique aqueux concentré par l'ébullition bout vers 128°. Sa densité est de 1,70 à 15°, et

celle de sa vapeur est de 1,20 (1); c'est-à-dire qu'il n'y a aucune condensation entre le gaz iodhydrique et la vapeur aqueuse.

La vaporisation faite à froid paraît produire sur l'acide iodhydrique hydraté le même effet que l'ébullition opérée à une température élevée. Effectivement, une dissolution de gaz iodhydrique saturée à froid a été soumise à un courant prolongé d'hydrogène sec : le liquide restant s'est trouvé contenir seulement 57,1 pour 100 d'acide anhydre.

L'acide iodhydrique aqueux, quand il n'est pas trop étendu, dissout aisément l'iodure d'argent, qui se dissout aussi dans l'azotate d'argent en solution un peu concentrée. Je crois devoir signaler ce dernier fait, parce que, quand on l'ignore, il est de nature à occasionner des embarras et des erreurs dans l'analyse des produits iodurés.

Acide iodhydrique ioduré.

On sait que, mis en contact avec l'iode, l'acide iodhydrique aqueux le dissout avec rapidité et se colore en jaune, en rouge ou en brun rougeâtre foncé, suivant la proportion d'iode qui passe dans la liqueur. La quantité d'iode que peut dissoudre l'eau chargée d'acide iodhydrique n'est pas en rapport constant avec la quantité d'acide : elle est aussi subordonnée à la quantité d'eau.

Le mercure et l'argent décolorent l'acide iodhydrique io-

---

(1) Deux premiers essais par la méthode de M. Dumas ont donné les nombres 1,24 et 1,27; mais il a été facile de reconnaître que le verre était attaqué, et qu'une petite quantité d'iodures fixes se formait à ses dépens.

Une troisième expérience a été faite en évaluant le poids de l'acide d'après la quantité de liqueur alcaline nécessaire pour sa neutralisation. Voici quelles en sont les données :

Température..... 142° Pression atmosphérique. $0^{m},751$
Volume du ballon..... $669^{c.c.}$ Soude employée..... $28^{c.c.},7$
59,7 de cette soude ont saturé 1,1275 d'acide chlorhydrique sédécihydraté.

Le poids de la vapeur devait donc être de 0,680.

Densité de la vapeur 1,200. Densité théorique 1,203.

duré. Mais l'action de ces métaux ne s'arrête pas là; elle se porte ensuite sur l'iode de l'hydracide, en déterminant un dégagement de l'hydrogène. Quand l'acide iodhydrique ioduré est accompagné de beaucoup d'eau, quelques moments d'ébullition ou la simple exposition à l'air suffisent pour volatiliser l'iode tenu en dissolution, tandis qu'il n'y a que quelques traces d'acide entraînées parmi les vapeurs. De là un moyen analytique dont j'ai fait usage.

Lorsque la proportion d'eau n'est pas très-considérable, l'acide iodhydrique ioduré ne se laisse plus décolorer par l'ébullition : il se colore au contraire de plus en plus. Après avoir été concentré par la chaleur, il a pour composition :

1 équivalent ou 4 vol. d'acide iodhydrique.	1592,0	ou	17,83
4 équivalents ou 8 vol. d'iode.....	6318,0		70,81
9 équivalents ou 18 vol. d'eau.....	1012,5		11,36
	8922,5		100,00

ou bien

5 équivalents ou 10 vol. d'iode.....	7897,5	ou	88,51
10 équivalents ou 20 vol. d'hydrogène.....	125,0		1,40
9 équivalents ou 9 vol. d'oxygène.....	900,0		10,09
	8922,5		100,00

En effet, I. $0^{gr},222$ d'acide ont exigé pour leur neutralisation $29^{c.c.},9$ d'eau de chaux, après avoir été traités par l'acide sulfhydrique et débarrassés de l'excès de celui-ci par l'exposition à l'air. $109^{c.c.},5$ d'eau de chaux neutralisaient 1 gramme d'acide chlorhydrique sédécihydraté.

II. 2,01 d'un autre après un traitement semblable ont exigé 133,5 d'une solution de soude dont 59,5 neutralisaient 1,1275 d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau.

1,320 du même produit ont été étendus de beaucoup d'eau et filtrés en y joignant les eaux de lavage, puis presque complétement décolorés par l'ébullition en vase distillatoire.

Le produit distillé fut lui-même soumis au même traitement. On obtient ainsi trois liqueurs qui furent essayées par la même dissolution de soude que précédemment.

Il fallut pour neutraliser le premier résidu $17^{c.c.},5$ de solution alcaline, puis 0,1 pour le second résidu et 0,0 pour le dernier distillé.

III. 6,117 d'un troisième acide, conduits à l'état de vapeur sur un mélange de bioxyde de cuivre et de cuivre métallique, ont produit 0,96 d'eau.

1,325 agités avec une solution d'azotate d'argent jusqu'à ce que le pré-

cipité fût d'un jaune-serin pur, ont donné 2,179 d'iodure d'argent calciné ou 164,5 pour 100.

1,149 après avoir été privés de l'excès d'iode par le traitement indiqué ci-dessus, ont fourni 0,381 d'iodure d'argent, ou 33,2 pour 100.

IV. 2,854 du même, traités successivement par le zinc et l'azotate d'argent, ont formé 4,672 d'iodure d'argent ou 163,7 pour 100;

V. 3,160 du produit obtenu en faisant bouillir celui de l'analyse précédente, ont donné 3,178 d'iodure, ou 163,9.

Les conséquences de ces données analytiques sont :

	I.	II.	III.	IV.	V.	
Acide iodhydrique.	"	17,8	18,0	"	"	Pour 100 du produit analysé.
Iode total.....	88,6	88,2	88,6	88,2	88,3	
Hydrogène total...	"	"	1,44	"	"	

En comparant la formule atomique de l'acide iodhydrique hydraté, concentré par l'ébullition sans excès d'iode, avec celle de l'acide ioduré, concentré de la même manière, on voit dans la deuxième 4 éq. d'iode à la place de 2 éq. d'eau. Compte-t-on, du reste, les équivalents élémentaires contenus dans les deux formules, on les y trouve en nombre égal: on en rencontre 24 dans l'une et dans l'autre.

L'acide iodhydrique ioduré concentré par la chaleur, produit à l'air de très-légères fumées. Il entre en ébullition vers 142 degrés sous la pression de $0^m,75$. En bouillant il se décompose, et laisse après distillation un résidu d'iode. Parmi les liquides non métalliques on en trouvera peu d'aussi denses: car sa pesanteur spécifique prise à 13 degrés s'élève à 3,004.

Verse-t-on peu à peu de l'eau sur ce composé, elle détermine une précipitation d'iode qui va toujours croissant jusqu'à ce qu'il se soit déposé les trois quarts de l'iode dissous dans l'acide. Que l'on prenne en effet deux quantités égales du liquide étendu suffisamment pour que l'eau n'ait plus d'action sur lui, que l'on décolore l'une d'elles en volatilisant l'iode et l'autre par le moyen de l'acide sulfhydrique, on verra que la seconde exigera pour sa neutralisation exactement deux fois autant d'alcali que la première. Cet acide iodhydrique monoioduré est celui dont M. Berzé-

lius signale la composition dans son traité. Comme d'ailleurs, l'action de l'air sur cet acide détermine souvent la formation de cristaux d'iode, ainsi que beaucoup de chimistes ont dû l'observer, il est nécessaire de rectifier l'opinion rapportée par l'illustre chimiste suédois, d'après laquelle la décomposition par l'air de l'acide iodhydrique dissous dans l'eau ne s'étendrait pas au delà de moitié de sa quantité.

Action de l'iode sur l'acide sulfhydrique sous l'influence de l'eau.

L'acide iodhydrique ne pouvant être obtenu en dissolution très-concentrée au moyen de l'iode et du gaz acide sulfhydrique, on est forcé d'en conclure l'existence d'une limite, au delà de laquelle cesse l'action du corps simple sur le gaz. J'ai voulu me procurer quelques éclaircissements sur cette limite.

Un grand excès de gaz sulfhydrique a été conduit dans de l'eau à laquelle a été ajouté de l'iode pur à plusieurs reprises jusqu'à ce que les dernières portions restassent sans se dissoudre. La liqueur exhalait à la fois l'odeur de l'iode et celle de l'acide sulfhydrique; elle répandait à l'air un nuage jaunâtre. Une portion a été étendue d'eau, débarrassée de l'iode qui la colorait et essayée à l'eau de chaux. Une autre portion a été essayée de la même manière, après avoir été traitée par l'acide sulfhydrique. J'ai reconnu par ce moyen(1) 88,5 pour 100 d'iode total et 18,9 pour 100 d'acide iodhydrique (auquel se trouve joint toutefois celui que l'acide sulfhydrique dissous dans la liqueur a formé, quand elle a été étendue d'eau; ce qui rend le nombre un peu trop élevé).

---

(1) Matière employée, 0^{gr},716.
Eau de chaux neutralisant l'acide, 22°,7.
Il fallait 118 grammes de cette eau de chaux pour saturer 1 gramme d'acide chlorhydrique à 16 équivalents d'eau.
Matière employée, 0,270.
Eau de chaux nécessaire pour la neutralisation après le traitement par l'acide sulfhydrique, 40,3.

D'autres expériences faites sur de nouveaux produits (1) ont donné 86,1 et 87,2 pour 100 d'iode.

L'acide sulfhydrique dissous dans la substance analysée, occasionnait deux sortes d'erreur. Il augmentait le poids du composé et accroissait la quantité d'acide iodhydrique. Il en est résulté une diminution dans la proportion de l'iode total et une augmentation dans celle de l'acide. Pour éviter cette double source d'erreur, qui était d'autant plus puissante que l'analyse suivait de plus près la préparation du produit, j'ai fait passer un courant prolongé d'air sec dans l'acide ioduré, et j'ai alors obtenu 88,4 pour 100 d'iode et 17,8 pour 100 d'acide iodhydrique (2).

Ainsi avec de l'eau, un excès d'iode et un excès d'acide sulfhydrique, on forme un acide iodhydrique ioduré identique avec celui que fournit la concentration par la chaleur.

Quand l'iode n'est point en excès, la proportion d'acide iodhydrique produit est bien moindre; et si l'on veut obtenir de l'acide iodhydrique incolore au moyen du gaz sulfhydrique, il ne faut pas espérer qu'il contienne plus de 40 à 42 pour 100 d'acide réel (environ 20 équivalents d'eau pour 1 équivalent d'acide). Encore, à cet état de concentration, la décoloration ne se termine-t-elle que par le contact prolongé de l'acide sulfhydrique dissous à saturation. La liqueur aurait besoin d'être étendue d'environ un égal volume d'eau pour que l'acide sulfhydrique et l'iode y devinssent complétement incompatibles, de manière à réagir instantanément l'un sur l'autre.

(1)	I.	II.
Matière qui fut soumise à l'action de l'acide sulfhydrique.	6^{gr},430	1,633
Soude nécessaire pour la neutralisation.....	122$^{c.c.}$	32^{cc},8
Quantité de soude qui neutralisait 1^{gr},1275 d'acide chlorhydrique sédécihydraté..	17$^{c.c.}$,4	18,2
(2) Matière employée 5^{gr},442.....		1,948
Soude la neutralisant 22$^{c.c.}$,15. (Après traitement par l'acide sulfhydrique).....		39,65

18$^{c.c.}$,2 de cette soude saturaient 1^{gr},1275 d'acide chlorhydrique sédécihydraté.

Acide fluorhydrique quadrhydraté.

La grande affinité de l'acide fluorhydrique pour l'eau qui se révèle si énergiquement par la chaleur développée lors de l'union des deux liquides se manifeste aussi dans la proportion que l'eau en retient même sous l'influence de la chaleur, proportion beaucoup plus forte (sinon en poids brut, du moins en équivalents) que celle des autres hydracides.

I. $0^{gr},881$ d'un produit obtenu en concentrant de l'acide fluorhydrique dilué ont été neutralisés (1) par $30^{c.c.},9$ d'une solution de soude dont $11^{c.c.},95$ neutralisaient $1,1275$ d'acide chlorhydrique sédécihydraté;

II. $0,897$ d'un autre produit préparé avec un acide très-fumant, ont été saturés par $32^{c.c.},7$ de la même soude.

III. Le précédent ayant été soumis quelque temps à l'ébullition, il a fallu $32^{c.c.},4$ de soude pour la neutralisation de $0,906$;

IV. Après une ébullition nouvelle, $0,894$ ont saturé $31^{c.c.},9$ de soude;

V. $5,01$ d'acide fluorhydrique hydraté ont été mêlés avec un grand excès de protoxyde de plomb pur. Après calcination, le poids de celui-ci s'est trouvé augmenté de $0,945$.

VI. $0,615$ d'un autre, mêlés avec un excès d'eau de chaux, ont donné $0,435$ de fluorure de calcium.

Ces expériences donnent pour la quantité d'acide réel pour 100 :

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
36,1	37,6	36,8	36,7	34,7	35,6

Les produits qui ont été soumis à l'analyse avaient été distillés sur du fluorure de potassium ou de barium; plusieurs avaient été rectifiés une seconde fois. Ils n'éprouvaient aucun trouble avec la dissolution d'oxyde de zinc dans l'ammoniaque. Cependant les résultats obtenus avec l'oxyde de plomb et la liqueur alcaline semblent y

(1) Divers auteurs attribuent aux fluorures de potassium et de sodium une réaction alcaline. J'ai trouvé effectivement à ceux que j'ai préparés en sursaturant les carbonates correspondants par l'acide fluorhydrique, en chauffant le tout au rouge, une alcalinité très-légère. Mais M. Gay-Lussac l'attribue à une décomposition. (*Voyez* son Mémoire sur l'iode, *Annales de Chimie et de Physique*, tome XCV.)

dénoter quelques restes de matière étrangère. Quoi qu'il en soit, il demeure hors de doute que la combinaison d'eau et d'acide fluorhydrique qui résiste à l'ébullition contient :

1 équivalent d'acide fluorhydrique	= 246,3	ou	35,37
4 équivalents d'eau	= 450,0		64,63
	696,3		100,00

La densité de ce composé n'a pu être prise que d'une manière très-grossière : elle est d'environ 1,15. Elle est par conséquent plus forte que celle de l'acide fluorhydrique anhydre, et paraît être un maximum entre les densités des autres composés d'eau et du même acide. L'acide fluorhydrique quadrhydraté bout sous la pression ordinaire vers 120 degrés. Il ne répand à l'air que des fumées extrêmement faibles.

Conclusion.

Dans tous les hydracides hydratés dont je viens de faire connaître la composition, à l'exception d'un seul, le rapport qui existe entre l'acide et l'eau s'éloigne beaucoup des rapports accoutumés; de telle sorte que si lon veut assimiler ces composés à des sels, et n'assigner à l'eau que le rôle de base, ce seront des sels extrêmement basiques : car, pour une seule proportion d'acide, on y trouvera neuf, dix, onze, douze et seize proportions de base.

Nous avons vu en effet que les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique, après concentration par la chaleur, restent unis à 16, à 10 et à 11 équivalents d'eau; que, concentrés par évaporation faite à la température de l'atmosphère, le premier en retient 12 et le second 9; et enfin que l'acide iodhydrique ioduré reste pareillement uni avec 9 équivalents d'eau, après ébullition prolongée.

Quant à l'acide fluorhydrique aqueux, l'ébullition le rend quadrhydraté, de même que l'acide azotique.

L'analogie qui règne si habituellement entre les composés du chlore, du brome et de l'iode ne se soutient donc qu'incomplétement dans les relations de leurs hydracides avec

l'eau; et même l'inspection comparative des formules atomiques nous offre le composé d'iode occupant le rang intermédiaire, où l'on devrait s'attendre plutôt à voir paraître le composé du brome.

D'après cela, il paraît que les causes qui augmentent la tendance à la gazéification produisent sur les affinités des hydracides pour l'eau des effets qui ne sont pas proportionnels à ces affinités, puisque, avec l'acide bromhydrique auquel les réactions connues assignent une position intermédiaire, leur empire se fait moins sentir qu'à l'égard de l'acide chlorhydrique et de l'acide iodhydrique.

La dissolution du brome et de l'iode dans leurs hydracides aqueux est soumise à des proportions définies, au moins dans certaines limites; mais ces proportions sont différentes pour les deux substances. Ainsi, en présence d'une grande quantité d'eau, l'acide bromhydrique fait entrer en dissolution trois fois autant de brome qu'il en contient lui-même, tandis que l'acide iodhydrique ne dissout qu'une quantité d'iode égale à celle qu'il renferme. De plus, tandis que, par l'ébullition ou seulement l'exposition à l'air, l'acide bromhydrique chargé de brome abandonne toujours facilement ce brome excédant, l'acide iodhydrique ioduré, à moins qu'il ne soit extrêmement étendu d'eau, laisse au contraire se concentrer l'iode en lui par l'ébullition jusqu'à ce qu'il y ait 4 équivalents de ce corps simple pour 1 d'hydracide.

La propriété qu'ont les hydracides du chlore et du brome de se concentrer plus par l'évaporation à froid que par l'ébullition à une température élevée trouve facilement son explication par la tendance à la volatilisation qu'augmente l'élévation de température. Néanmoins elle me paraît être une particularité fort remarquable. D'abord on ne connaissait point jusqu'à présent d'exemples semblables. Ensuite la destruction que les acides chlorhydrique et bromhydrique bouillis éprouvent par le seul fait de leur évaporation, indiquant en eux très-peu de stabilité, rend presque indubi-

table que, pendant leur distillation, il y a scission momentanée entre l'acide et l'eau, puis recomposition immédiate lors de la condensation. Dès lors la vapeur produite pendant leur ébullition ne doit être qu'un simple mélange de vapeur aqueuse et de gaz acide. Les densités de vapeurs trouvées aux composés en question s'accordent complétement avec cette manière de voir, qui, selon toute apparence, doit s'étendre aussi à l'acide iodhydrique hydraté, et hors de laquelle il faudrait admettre des volumes de vapeurs représentés par

$$Ch^{\frac{1}{12}} H^{\frac{1}{12}},\ H^{\frac{1}{8}} O^{\frac{1}{8}};\ Br^{\frac{1}{12}} H^{\frac{1}{12}},\ H^{\frac{1}{8}} O^{\frac{1}{12}};\ I^{\frac{1}{12}} H^{\frac{1}{12}},\ H^{\frac{1}{12}} O^{\frac{1}{12}};$$

formules trop compliquées pour être vraisemblables.

Recherches chimiques sur l'essence de valériane et l'essence d'estragon;

PAR M. CH. GERHARDT.

I. *Essence de valériane.*

L'essence extraite de la racine de valériane (*Valeriana officinalis et V. Phu*) a été analysée par M. Ettling (1) et par M. E. Krauss (2); le premier chimiste lui assigne la composition de l'essence de térébenthine, l'autre la considère comme l'oxyde d'un hydrogène carboné, isomère de cette essence, ayant pour composition:

$$C^{20} H^{16} + O.$$

Il suffit d'examiner le point d'ébullition de l'essence de valériane pour se convaincre qu'elle n'est point un principe unique, car elle commence à bouillir vers 160 degrés, et s'échauffe peu à peu jusqu'à 200 degrés et au-dessus, sans s'altérer sensiblement. Elle partage du reste ce caractère avec la plupart des essences naturelles, qui sont, comme on sait, des mélanges d'au moins deux principes particuliers.

(1) *Annal. der Pharm.*, tome IX, page 40.

(2) *Chemie der org. Verbind. von Lœwig*, tome II, page 37.

Dans notre Mémoire sur les huiles essentielles (1), nous avons décrit, M. Cahours et moi, un procédé à l'aide duquel nous sommes parvenus à constater dans plusieurs essences, et entre autres dans celle de valériane, la présence d'une huile oxygénée et d'un hydrogène carboné. Cette composition paraît se rattacher à quelque loi de physiologie végétale, car on l'a observée, à peu d'exceptions près, pour le plus grand nombre des huiles essentielles soumises à l'examen chimique.

L'essence de valériane brute renferme, outre ces deux principes, trois autres qui ne sont qu'accessoires, et dont la quantité varie suivant l'âge de l'essence et suivant les circonstances où elle a été placée. Récente et rectifiée, elle est neutre, limpide et d'une odeur qui n'a rien de désagréable; mais le contact de l'air la résinifie et la rend fétide, en raison de l'acide valérianique qu'il y développe progressivement. Une essence vieille est toujours acide et épaisse; le plus souvent, on y rencontre également une matière camphrée dont la formation est due, comme je le démontrerai tout à l'heure, à l'action de l'humidité sur le principe hydro-carboné. De là viennent aussi des variations fort grandes dans le point d'ébullition de l'essence.

Lorsqu'on fractionne les produits de la distillation de l'essence de valériane, et que l'on soumet les premières portions à l'action de la potasse fondante, dans une cornue tubulée (2), il passe une huile parfaitement incolore dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine : seulement elle est plus suave. Cette huile constitue un hydrogène carboné qui sera décrit plus bas sous le nom de *bornéène*. En même temps il se développe du gaz hydrogène, et la potasse retient l'huile oxygénée, après l'avoir transformée en acide valérianique. Souvent, dans cette opéra-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome I, page 60.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. I, page 64.

tion, les parois de la cornue se recouvrent d'un sublimé incolore et cristallin, ayant une odeur camphrée; mais ce produit ne s'obtient pas toujours, car il résulte d'une altération purement secondaire de l'hydrogène carboné.

Pour obtenir l'huile oxygénée à l'état de pureté, il faut maintenir pendant quelque temps à 200 degrés les derniers produits de la distillation de l'essence de valériane, puis les refroidir dans de la glace; ils se prennent alors en masse, si ils sont entièrement exempts d'hydrogène carboné. Deux ou trois rectifications m'ont toujours suffi pour les avoir purs. L'acide valérianique et la matière camphrée sont ordinairement entraînés par les premières portions, de sorte qu'on n'a pas besoin de laver le produit avec du carbonate de soude: seulement il faut avoir soin de distiller rapidement, ou, si l'on veut, dans un courant d'acide carbonique; autrement on a toujours un résidu de résine.

Les expériences analytiques qu'on va lire ont été faites sur des essences achetées à différentes époques, et, comme elles s'accordent fort bien, j'ai tout lieu de les croire exactes.

Valérol.

J'appelle ainsi l'huile oxygénée renfermée dans l'essence de valériane.

Ordinairement elle est liquide à la température ordinaire; mais une fois qu'elle a été refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, elle se conserve à l'état de prismes incolores et limpides jusqu'à 20 degrés au-dessus; une plus forte chaleur liquéfie les cristaux, et alors ils conservent cet état jusqu'à ce qu'on les refroidisse de nouveau. Il paraît que le valérol éprouve dans ces circonstances un changement de structure moléculaire qui n'affecte pas sa constitution chimique, car les cristaux, bien avant de se fondre, se ternissent et deviennent opaques, sans pour cela changer de composition ni de propriétés.

Le valérol, à l'état pur, est neutre et n'a point l'odeur

de la valériane; son odeur est faible et ressemble à celle du foin. Abandonné à l'air, il s'acidifie peu à peu, et prend alors cette odeur désagréable qui caractérise l'acide valérianique; en même temps il s'épaissit en se résinifiant en partie.

Il est plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, fort soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Sa composition et ses propriétés chimiques le placent dans la même série que l'huile de pommes de terre et le valéraldéhyde; en effet, sous l'influence de la potasse, il donne, comme ces deux substances, de l'acide vélérianique. Nous verrons que cette transformation se trouve entièrement d'accord avec la loi de dédoublement.

L'acide sulfurique concentré dissout le valérol et le colore en rouge de sang; l'eau ajoutée au mélange n'en sépare pas toute l'huile, mais une partie reste en dissolution et combinée aux éléments de l'acide sulfurique. En saturant le liquide aqueux par du carbonate de plomb, on obtient, outre du sulfate de plomb, un sel de plomb soluble qui, par l'évaporation, prend l'aspect de la gomme. Ce *sulfovalérolate de plomb* a la saveur à la fois douce et astringente des sels de ce métal, est précipité par l'acide sulfurique et présente tous les caractères d'un sel vinique. Je n'avais malheureusement pas assez de valérol à ma disposition pour chercher à produire un autre sulfovalérolate cristallisable.

Le valérol absorbe beaucoup de gaz ammoniac, mais il ne paraît pas produire avec lui de combinaison cristallisée.

Traité par un excès de brome, le valérol prend une teinte brunâtre foncé, et s'épaissit au point de devenir poisseux. A froid, l'acide nitrique concentré n'agit presque pas sur le valérol; mais si l'on chauffe légèrement, il se produit une résine jaune et plus légère que l'eau, en même temps que des vapeurs nitreuses se dégagent.

Le valérol est isomérique avec la métacétone de M. Frémy et avec l'oxyde de mésityle de M. Kane.

Voici les résultats de l'analyse de ce principe :

I. 0^{gr},600 de valérol liquide ont donné 1,610 d'acide carbonique et 0,567 d'eau;

II. 0,306 de valérol liquide, extrait d'une autre essence, ont donné 0,825 d'acide carbonique et 0,289 d'eau ;

III. 0,455 d'une autre portion ont donné 1,228 d'acide carbonique et 0,421 d'eau;

IV. 0,305 de valérol, rectifié deux fois et pris dans les dernières portions de la distillation, ont donné 0,286 d'eau; l'acide carbonique a été perdu ;

V. 0,334 de valérol cristallisé ont donné 0,900 d'acide carbonique et 0,301 d'eau ;

VI. 0,335 de cristaux de valérol ont donné 0,906 d'acide carbonique et 0,308 d'eau ;

VII. 0,321 de cristaux de valérol ont donné 0,868 d'acide carbonique et 0,296 d'eau.

Ces analyses conduisent à la composition suivante :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone.....	73,18	73,52	73,60	"	73,47	73,75	73,73 (*)
Hydrogène ...	10,49	10,49	10,30	10,41	10,21	10,21	10,20
Oxygène	16,33	15,99	16,10	"	16,32	16,04	16,07
	100,00	100,00	100,00		100,00	100,00	100,00

La formule $C^{24}H^{20}O^2$ exige :

C^{24}.....	900,0	73,47
H^{20}	125,0	10,20
O^2.....	200,0	16,33
	1225,0	100,00

La potasse liquide et bouillante n'attaque pas sensiblement le valérol ; mais l'effet est très-prompt lorsqu'on soumet ce corps à l'action de la potasse en fusion ; chaque goutte de valérol qui y tombe se concrète alors, en même temps qu'un dégagement d'hydrogène se manifeste. Le sel de potasse ainsi produit est un mélange de valérol et de carbonate de potasse ; les acides minéraux en dégagent des vapeurs d'acide valérianique aisé à reconnaître à l'odeur.

Je décomposai, par de l'acide sulfurique concentré, une certaine quantité du sel de potasse ainsi obtenu, et je recueillis les vapeurs dans un récipient renfermant une disso-

(*) Le léger excès de carbone qu'on remarque dans quelques-unes de ces analyses provient sans aucun doute d'un mélange d'hydrogène carboné.

lution d'ammoniaque ; les parois du vase se recouvrirent d'aiguilles extrêmement solubles dans l'eau. La solution ayant été abandonnée à l'air pendant quelques jours, afin que l'excès d'ammoniaque pût se volatiliser, je la précipitai avec du nitrate d'argent. Il se forma un précipité blanc de valérate d'argent qui noircit rapidement à la lumière ; je le redissolvis dans l'eau bouillante, où il se déposa, par le refroidissement, à l'état de fort petites aiguilles blanches que je mis aussitôt à l'abri de la lumière.

$0^{gr},232$ de ce sel d'argent séché à 100 degrés, ont laissé par la calcination un résidu de $0,121$ d'argent métallique parfaitement pur ; donc, en centièmes :

Argent..... 52,15

La théorie indique pour le valérate d'argent la composition suivante :

C^{30}.....	750,0	
H^{11}.....	112,5	
Ag.....	1375,0	52,13 (*)
O^4.....	400,0	
	2637,5	

La transformation du valérol en acide valérianique par l'hydrate de potasse s'exprime par l'équation suivante :

$$C^{24}H^{20}O^2 + 3H^4O^2 = C^4O^4 + C^{20}H^{20}O^4 + 3H^4.$$

Il est probable que le valérol présente le même rapport avec l'acide valérianique que l'aldéhyde mésitique avec l'acide acétique, car on a en effet :

Aldéhyde mésitique...	$C^{12}H^8O^2$
Aldéhyde vinique.....	$C^4H^8O^2$
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$
Valérol	$C^{24}H^{20}O^2$
Valéraldéhyde.....	$C^{20}H^{10}O^2$
Acide valérianique....	$C^{20}H^{10}O^4$

(*) C'est l'équivalent de l'argent proposé par M. Marignac (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 570).

Le résultat est du reste sensiblement le même (51,8) avec l'ancien poids atomique de M. Berzélius.

Bornéène.

En annonçant, il y a quelque temps (*), que l'hydrogène carboné de l'essence de valériane s'oxydait directement à l'air, et pouvait être considéré comme le radical du camphre des laurinées, j'avais été induit en erreur par plusieurs phénomènes soumis à une étude encore trop incomplète à cette époque. Ce carbure, en effet, tient ordinairement en dissolution des quantités fort variables d'une matière camphrée qui se dépose sur les parois intérieures des flacons, lorsque les couches supérieures du liquide viennent à se vaporiser. Dans les échantillons rectifiés deux ou trois fois, on peut découvrir la présence de ce camphre, souvent en proportion fort minime, en en abandonnant une goutte sur un verre de montre; il y reste alors, après qu'elle s'est évaporée, un résidu cristallin dont j'avais d'abord attribué la formation à l'action de l'air. On parvient cependant, par des rectifications souvent répétées, et en ne recueillant que les premiers produits, à purifier complétement de camphre l'hydrogène carboné de l'essence de valériane; la potasse en fusion, comme je l'ai déjà dit, le dépouille entièrement du valérol.

La substance ainsi obtenue est plus légère que l'eau, entièrement incolore, et se volatilise sans résidu; son odeur se rapproche beaucoup de celle de l'essence de térébenthine: seulement elle est plus suave. Son point d'ébullition est constant à 160 degrés, la pression étant de 760 millim.

Le bornéène absorbe le gaz hydrochlorique, et produit ainsi une combinaison cristallisée. Traité par un excès de brome, il devient un peu moins fluide, et se colore en jaune, en dégageant des vapeurs d'acide hydrobromique.

La potasse fondante ne l'attaque point; mais lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps sur une lessive de potasse et qu'on distille ensuite le mélange, on obtient une matière camphrée, la même qui se trouve quelquefois toute

(*) *Annales de Chim. et de Phys*, 3e série, tome I, page 62.

formée dans l'essence. Il m'est souvent arrivé de convertir ainsi en camphre tout le liquide; d'autres fois la transformation était moins complète. L'emploi de l'alcool dans cette préparation favorise beaucoup la réaction; j'en ajoute assez au mélange pour dissoudre l'huile essentielle, et j'abandonne pendant quelques jours; en y versant alors beaucoup d'eau, on voit d'abondants flocons de camphre se rendre à la surface du liquide.

La matière camphrée ainsi obtenue présente tous les caractères du camphre solide de Bornéo, récemment étudié par M. Pelouze (1).

L'acide nitrique ordinaire n'agit pas sur le bornéène, mais par l'échauffement la réaction devient violente; l'acide nitrique fumant l'attaque vivement: toutefois la réaction n'est pas aussi instantanée qu'avec l'essence de térébenthine; elle n'a lieu à la température de o degré qu'après une ou deux secondes de contact. Le mélange dégage beaucoup de vapeurs nitreuses et devient jaune; lorsqu'on le sature ensuite par du carbonate de soude, il brunit en dégageant l'odeur du camphre des laurinées : en distillant le mélange on peut recueillir une bonne portion de ce dernier corps. Cependant il est à observer que le bornéène parfaitement pur ne m'a point fourni celui-ci; et comme, d'après les expériences de M. Pelouze, le camphre de Bornéo se convertit en camphre des laurinées sous l'influence de l'acide nitrique, il est évident que l'oxydation n'est pas directe, ainsi que mes premiers essais me l'avaient fait supposer; ce serait du reste le premier exemple de l'oxydation pure et simple d'un hydrogène carboné, et il n'est point à ma connaissance que ce cas se soit déjà présenté. M. Pelouze, il est vrai, dit que le camphre liquide de Bornéo ($C^{40}H^{32}$), abandonné à lui-même dans un vase mal fermé, s'est oxydé avec une grande rapidité en devenant $C^{40}H^{32}O^4$; mais il

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XI, page 365.

ajoute aussi qu'il avait trop peu d'essence de Bornéo à sa disposition pour donner beaucoup d'extension à l'étude de cette substance. Si je ne m'abuse, M. Pelouze a pris, comme moi, pour un produit de l'oxygénation atmosphérique le camphre solide resté en dissolution dans le camphre liquide, ou formé aux dépens de celui-ci et de l'humidité ; car les caractères assignés par le savant académicien à son hydrogène carboné s'accordent si bien avec ceux de mon produit, que je ne puis point douter de leur identité ; j'ai tout lieu de croire que ce produit d'oxydation n'était que du camphre solide de Bornéo, encore un peu humide et déposé sur les parois du flacon par suite de la vaporisation de la partie liquide.

Une portion de bornéène, parfaitement sèche et exempte de camphre, fut abandonnée pendant quinze jours dans de l'oxygène sur le mercure ; je n'y découvris, au bout de ce temps, pas la moindre trace de camphre.

Voici les analyses faites sur divers échantillons de bornéène :

I. 0^{gr},500 ont donné 0,529 d'eau et 1,580 d'acide carbonique ;
II. 0,400 de la même substance, rectifiée une seconde fois, ont donné 1,272 d'acide carbonique et 0,425 d'eau.

Si l'on s'en rapportait à ces deux analyses, il faudrait admettre de l'oxygène dans la substance, car en effet elles donnent :

	I.	II.
Carbone.....	86,18	86,95
Hydrogène.....	11,75	11,80
Oxygène.....	2,07	1,25
	100,00	100,00

Mais j'ai reconnu plus tard que l'oxygène provenait d'une certaine quantité de bornéol (1) resté en dissolution dans la substance analysée, car elle avait laissé, par l'évaporation spontanée, un léger résidu de ce camphre.

Deux autres échantillons, rectifiés avec beaucoup de soin à plusieurs reprises, m'ont conduit aux rapports suivants :

(1) Ce principe renferme la même proportion d'hydrogène en centièmes.

I. $0^{gr},314$ ont donné $1,014$ d'acide carbonique et $0,336$ d'eau;
II. $0,304$ ont donné $0,982$ d'acide carbonique et $0,324$ d'eau.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.
Carbone.....	88,06	88,09
Hydrogène.....	11,88	11,84
	99,94	99,93

La formule $C^{40}H^{32}$ exige :

C^{40}.....	1500,0	88,23
H^{32}.....	200,0	11,77
	1700,0	100,00

Cette formule s'accorde parfaitement avec la densité de la vapeur de la substance. Voici les données de cette dernière expérience :

Température de l'air.....	15°
Pression atmosphérique.....	767^{mm}
Température de la vapeur.....	215°
Pression à la fermeture du ballon.	767^{mm}
Excès de poids du ballon.....	$0^{gr},595$
Capacité du ballon.....	$321^{c.c.}$
Air restant.....	$30^{c.c.}$

D'où l'on tire (1) :

Poids du litre de vapeur.....	5,984
Densité de la vapeur.....	4,60

La formule $C^{40}H^{32}$ donne :

C^{40}.....	16,48
H^{32}.....	2,198
	18,678

$$\frac{18,678}{4} = 4,66$$

MM. Martius et Ricker décrivirent, en 1839 (2), une huile de camphre provenant, comme le camphre examiné plus tard par M. Pelouze, du *Dryabalanops Camphora*. En lisant attentivement leur travail, on remarque qu'ils ont eu entre les mains absolument les mêmes substances que ce dernier chimiste, mais sans en discerner la véritable

(1) On a employé dans ces calculs, pour coefficient de dilatation de l'air, le nombre 0,00365, et pour celui du verre $\frac{1}{11111}$.

(2) *Pharmac. Centralblatt.*, 1839, page 86.

nature. En effet, ils n'ont pas fait l'analyse de la partie solide déposée dans l'huile, parce qu'ils la prenaient pour le camphre ordinaire des laurinées; ils se sont donc bornés à l'analyse de la partie liquide, qu'ils considèrent comme un oxyde particulier moins oxygéné que le camphre des laurinées, et ayant pour composition :

$$C^{40}H^{32}O.$$

M. Berzélius (1) partage l'opinion de ces messieurs, car elle s'accorde avec la théorie des radicaux, en ce sens que l'huile de camphre et le camphre solide des laurinées seraient les oxydes d'un même radical; M. Liebig aussi l'adopte (2), M. Macfarlane (3) étant arrivé aux mêmes résultats que MM. Martius et Ricker.

Ces chimistes, à mon avis, sont dans l'erreur: M. Pelouze a seul saisi la véritable constitution du camphre de Bornéo (ou de Sumatra).

Remarquons bien que les trois analyses consignées dans le Mémoire des chimistes allemands ne s'accordent point entre elles; car la première a donné 1 pour 100 de plus de carbone que la seconde (4). Cette différence est beaucoup trop forte pour être attribuée à une combustion incomplète, car les huiles essentielles brûlent en général fort aisément. L'oxygène que donnent ces combustions provient évidemment d'une certaine quantité de camphre concret tenu en dissolution par l'huile liquide, comme cela m'est arrivé dans mes premières analyses de bornéène. En effet, en déduisant de la première analyse le charbon et l'hydrogène nécessaires pour former, avec la différence (avec l'oxygène), du

(1) *Rapport annuel sur les progrès des sciences,* traduit par M. Plantamour, 1re année, 1841, page 216.

(2) *Traité de Chimie organique,* ma traduct., tome II, page 145.

(3) *Ann. der Pharm.*, tome XXVII, page 71.

(4) La formule $C^{40}H^{32}O$ exigerait 83,3 de carbone, 11,1 d'hydrogène (poids atom. du carbone = 75); l'analyse a donné 82,6, 81,6, 81,9 de carbone, et 11,4, 11,3, 11,4 d'hydrogène.

camphre concret de Bornéo, il reste les éléments de carbone et d'hydrogène exactement dans le rapport du camphre liquide de Bornéo (1).

Ainsi, l'huile ou essence de camphre de MM. Martius et Ricker n'est qu'un mélange de camphre concret et de camphre liquide de Bornéo; toutes les réactions indiquées par ces messieurs s'accordent d'ailleurs avec mon opinion.

Bornéol.

La dénomination de *camphre* a été appliquée à un si grand nombre de substances, souvent fort disparates sous le rapport de leurs propriétés chimiques, que j'ai cru devoir donner un nom particulier au camphre concret de Bornéo. La terminaison *ol* convient fort bien aux huiles essentielles oxygénées, liquides ou solides; je m'en suis déjà servi pour les principes oxygénés de l'essence de cumin et de l'essence de valériane. On sait que la terminaison *ène* est réservée, en France, pour les hydrogènes carbonés et leurs dérivés : ainsi, j'appellerai *bornéol* le camphre concret provenant du *Dryabalanops Camphora* (camphre de Bornéo, de Sumatra), de la même manière que j'ai nommé *bornéène* l'hydrogène carboné liquide provenant du même arbre, ainsi que de la valériane.

Nous avons vu plus haut comment le bornéène se transforme en bornéol par suite de la fixation des éléments de

---

(1) En prenant pour base la première analyse de MM. Martius et Ricker (celle qui a donné le plus de charbon), on a :

Carbone.....	82,6
Hydrogène.....	11,4
Oxygène.....	6,0

D'après la formule $C^{40}H^{36}O^{2}$, 200 d'oxygène se combinent avec 225 d'hydrogène et 1500 de carbone; par conséquent, 6,0 d'oxygène avec 6,7 d'hydrogène et 45,0 de carbone. Si l'on déduit ces derniers nombres des résultats de l'analyse, il reste 4,7 d'hydrogène et 37,6 de carbone, c'est-à-dire 11,3 d'hydrogène et 88,7 de carbone en centièmes, ce qui est sensiblement la composition du camphre liquide de Bornéo $C^{40}H^{32}$.

l'eau; cette métamorphose s'opère d'après l'équation suivante:

$$C^{40}H^{32} + H^4O^2 = C^{40}H^{34}O^2.$$

M. Pelouze a observé que le bornéol cède à son tour H^4O^2 sous l'influence de l'acide phosphorique anhydre, pour redevenir hydrogène carboné; je rappellerai que nous avons, M. Cahours et moi, trouvé dans l'essence de cumin un hydrogène carboné, obtenu artificiellement par M. Dumas avec l'acide phosphorique anhydre et le camphre des laurinées. Le même rapport de composition se présente entre ces deux derniers corps qu'entre le bornéène et le bornéol. En effet, on a:

Cymène (produit naturel renfermé dans l'essence de cumin, et obtenu artificiellement par l'acide phosphorique anhydre et le camphre des laurinés).....	$C^{40}H^{32}$
Camphre des laurinées.....	$C^{40}H^{32} + H^4O^2$
Bornéène (camphre liquide de Bornéo, hydrogène carboné de l'essence de valériane, obtenu artificiellement par l'acide phosphorique anhydre et le camphre concret de Bornéo).....	$C^{40}H^{32}$
Bornéol (camphre concret de Bornéo et de l'essence de valériane).....	$C^{40}H^{32} + H^4O^2$

La fixation directe des éléments de l'eau par le bornéène, en présence de l'humidité, ne prouve pas que le bornéol soit un hydrate, dans le sens qu'on attache à cette dénomination; car on sait, par les expériences de M. Delalande, que le camphre des laurinées lui-même peut s'assimiler H^4O^2 pour se transformer en un acide particulier, dans lequel la moitié seulement de l'eau ainsi fixée peut se remplacer par un oxyde métallique, ou, pour m'exprimer d'une manière plus exacte, dans lequel la moitié seulement de l'hydrogène assimilé peut être échangée contre un métal. Je dirai même qu'on a tort de considérer comme des hydrochlorates les combinaisons obtenues directement par le gaz hydrochlorique et les hydrogènes carbonés, tels que l'essence de térébenthine, etc., car l'acide hydrochlorique fixé par ces derniers corps est tout aussi dissimulé dans le produit que

l'eau dans le bornéol. Mais une chose digne d'attention, c'est que tandis que dans les soi-disant hydrochlorates d'hydrogènes carbonés, on voit toujours $H^2\,Cl^2 = 4$ vol. ou un multiple se combiner avec l'hydrogène carboné, cette quantité d'acide hydrochlorique est représentée dans les camphres produits sous l'influence de l'eau par $H^4\,O^2 = 4$ vol. ou un multiple. Suivant MM. Blanchet et Sell, les cristaux d'essence de térébenthine renferment $C^{40}\,H^{32} + H^4\,O^2$; selon MM. Dumas et Péligot, les cristaux des essences de térébenthine, de basilic et de cardamome contiennent $C^{40}\,H^{44}\,O^6 = C^{40}H^{32} + 3H^4\,O^2$.

Le bornéol appartient à cette même classe de corps. Ses cristaux sont petits, parfaitement limpides, d'une odeur tenant à la fois du camphre ordinaire et du poivre, comme le dit fort bien M. Pelouze. Il est moins volatil et fond plus tard que le camphre des laurinées, circonstance qui le distingue parfaitement de ce dernier; je l'ai toujours analysé à l'état sublimé, après l'avoir exprimé autant que possible entre des doubles de papier joseph, pour le débarrasser de l'hydrogène carboné liquide.

Voici deux analyses faites, l'une sur un produit obtenu accidentellement dans la rectification du bornéène sur la potasse fondante, et l'autre sur un échantillon préparé avec le bornéène et une lessive alcoolique de potasse.

I. $0^{gr},324$ ont donné 0,924 d'acide carbonique, et 0,349 d'eau;
II. 0 ,304 ont donné 0,865 d'acide carbonique, et 0,321 d'eau.

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

	I.	II.
Carbone.....	77,68	77,59
Hydrogène.....	11,99	11,73
Oxygène.....	10,33	10,68
	100,00	100,00

La formule $C^{40}\,H^{36}\,O^2$ exige :

C^{40}.....	1500,0	77,9
H^{36}.....	225,0	11,7
O^2.....	200,0	10,4
	1925,0	100,0

La transformation artificielle du bornéène en bornéol, sous l'influence de l'eau, est d'autant plus remarquable, qu'au dire de quelques auteurs (1), le *Dryabalanops Camphora* sécréterait pendant qu'il est jeune du camphre liquide presque pur (*Mihnia Capuhr* des habitants de Sumatra), et ne produirait du camphre concret (*Capuhr Barruhs*) que dans un âge plus avancé; on est donc naturellement conduit à admettre que ce dernier est le résultat d'une hydratation opérée dans le cours de la végétation, aux dépens d'une certaine quantité d'eau.

Je suis fort disposé à croire que le camphre solide observé par M. Winckler dans l'essence de cubèbes, et analysé par M. Aubergier (2), n'est également autre chose que du bornéol.

Camphre des laurinées.

Nous avons observé, M. Cahours et moi, déjà en 1840, la formation de ce camphre (*Laurus Camphora*) par l'essence de valériane, en la traitant par l'acide nitrique fumant et saturant le produit par du carbonate de soude; je me rappelle avoir présenté à cette époque, à M. Dumas, plusieurs grammes de camphre ainsi obtenu. J'ai reconnu depuis, en continuant l'étude de cette réaction, que ce corps n'est pas le résultat d'une oxydation directe, comme nous l'avions d'abord pensé, mais qu'il se produit toujours avec une essence renfermant du bornéol en dissolution.

M. Pelouze a observé qu'en faisant bouillir l'essence concrète de Bornéo avec de l'acide nitrique de force moyenne, on voit se dégager d'abondantes vapeurs rutilantes, tandis qu'un liquide d'un aspect oléagineux nage à la surface de l'acide. L'eau mise en contact avec cette espèce d'huile en précipite des flocons blancs, qui ont l'odeur du camphre

(1) *Naturliche und burgerliche Beschreibung der Insel Sumatra* von *W. Marsden*. Traduit de l'anglais. Leipzig, 1785, p. 161.

(2) *Revue scientifique*, tome IV, page 220.

ordinaire dans toute sa netteté. En effet, c'est ce même corps avec toutes les propriétés qui le caractérisent.

La réaction s'accomplit d'après l'équation suivante :

$$C^{40}H^{34}O^{2} + 2\,Az^{2}H^{3}O^{4} = C^{40}H^{32}O^{2} + 2\,H^{4}O^{2} + 2\,Az^{2}O^{4}.$$

Voici l'analyse du camphre obtenu par l'acide nitrique et le bornéol extrait de l'essence de valériane :

$0^{gr},334$ ont donné 0,960 d'acide carbonique et 0,325 d'eau.

Cela fait en centièmes :

Carbone.....	78,3
Hydrogène.....	10,8
Oxygène.....	10,9
	100,0

La théorie exige :

C^{40}.....	1500,0	78,8
H^{32}.....	200,0	10,6
O^{2}.....	200,0	10,6
	1900,0	100,0

Le bornéol et le camphre des laurinées ont entre eux, comme on le voit, le même rapport de composition et de formation que l'alcool et l'aldéhyde.

Le tableau suivant représente les principaux genres ou types de la *série camphorique*, tels qu'ils résultent les uns des autres par voie de décomposition :

SÉRIE CAMPHORIQUE.

NOM DES GENRES.	ESPÈCES CONNUES.	RAPPORTS DE FORMATION DES GENRES ENTRE EUX.	MODE DE FORMATION DES GENRES.
1. *Camphol* ou camphre des laurinées $C^{40}H^{32}O^2$.	Sexchloro-camphol dér. par subst. *Claus.* $C^{40}H^{20}O^2Cl^{12}$	Le g. bornéol perd H^4.	Produit naturel du *Laurus Camphora;* obtenu artificiellement par le bornéol et l'acide nitrique.
2. *Cymène,* $C^{40}H^{24}$.	Espèce unique.	Le g. camphol perd H^4O^2.	Produit naturel du *Cuminum Cyminum;* obtenu artificiellement par le camphre des laurinées et l'acide phosphorique anhydre.
3. *Sulfo-cyménate,* $C^{40}H^{24}$, S^2O^6.	Acide sulfo-cyménique et sulfo-cyménates métalliques, $C^{40}H^{26}, S^2O^6$ M	L'acide sulfurique et le g. cymène s'unissent en séparant H^4O^2.	Produit artificiel (*Cahours et G.*); *sulfo-camphate* de *Delalande.*
4. *Bornéène,* $C^{40}H^{32}$.	Espèce unique.	Le g. bornéol perd H^4O^2.	Prod. nat. du *Dryabalanops Camphora, Valeriana officinalis,* V. *Phu;* obtenu artific. par le bornéol et l'ac. phosphor. anhydre.
5. *Bornéol,* $C^{40}H^{36}O^2$.	Espèce unique.	Le g. bornéène fixe H^4O^2.	Prod. nat. du *Dryabalanops Camphora, Valeriana officinalis;* V. *Phu;* obtenu artific. par le bornéène sous l'influence de l'eau.
6. *Campholate,* $C^{40}H^{36}O^4$.	Ac. campholiq. et camphol. métall., $C^{40}H^{34}O^4$ M	Le g. camphol fixe H^4O^2.	Obtenu par *Delalande* avec le camphre des laurinées et l'hydrate de potasse.
7. *Camphorate,* $C^{40}H^{32}O^4$. (Considéré comme bibasique.)	Ac. camphoriq. et camphorat. métall., $C^{40}H^{28}O^8$ M^2	Le g. camphol fixe O^6.	Oxydation directe du camphre des laurinées par l'acide nitrique.
8. *Acide camphorique* dit *anhydre,* $C^{40}H^{28}O^6$.	Espèce unique.	Le g. camphorate perd H^4O^2.	Distillation sèche de l'acide camphorique.

II. *Essence d'estragon.*

M. Laurent a publié deux formules pour exprimer la composition de l'essence d'estragon. Il la considéra d'abord (1) comme renfermant :

$$C^{44}H^{24}O^{2} = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

Quelques mois après, ayant analysé les produits de l'action de l'acide nitrique sur cette essence, il établit pour elle une nouvelle formule (2) :

$$C^{44}H^{40}O^{2} = 4 \text{ vol. de vapeur,}$$

sans s'expliquer sur les motifs qui lui faisaient rejeter la première expression.

Il est clair qu'elles ne peuvent pas être exactes toutes deux; mais ce qui doit frapper le plus, c'est que la densité de la vapeur de l'essence s'accorderait à la fois, suivant M. Laurent, avec l'une et l'autre.

En préparant, l'été dernier, les acides de la série draconique, je fus surpris de leur voir la plus grande analogie, quant aux caractères extérieurs, avec ceux que M. Cahours avait déjà obtenus avec l'essence d'anis. Or, M. Laurent représente l'acide draconique (cristallisé, volatil sans décomposition) par la formule :

$$C^{44}H^{10}O^{12},$$

et le considère comme un acide bibasique; ce serait donc le premier acide renfermant 12 atomes d'oxygène dans sa molécule et volatil sans décomposition, anomalie sans exemple dans l'histoire des acides organiques. Mais prenons la moitié de cette formule, et envisageons l'acide draconique comme monobasique, à l'exemple des autres acides volatils, nous aurons la formule

$$C^{22}H^{15}O^{6}.$$

Cette expression s'accorde, à un atome d'hydrogène près,

(1) *Comptes rendus, etc.*, t. X, p. 531.
(2) *Ibid.*, tome XII, p. 764.

avec celle que M. Cahours assigne à l'acide anisique (1). Je conclus, d'après cela, à l'identité chimique de l'*acide draconique* et de l'*acide anisique;* par la même raison, je déclare l'*acide nitro-draconésique* identique à l'*acide nitro-anisique*. M. Cahours m'a fait voir, l'automne dernier, des produits qu'il a obtenus depuis par l'action du chlore et du brome sur l'acide anisique, et je suis persuadé que ce sont encore les mêmes corps que ceux qui ont été décrits par M. Laurent sous le nom d'*acide chloro-draconésique* et *bromo-draconésique*. Il est à remarquer que la découverte des acides anisique et nitro-anisique est bien antérieure à celle des produits obtenus avec l'essence d'estragon par M. Laurent.

L'essence d'estragon n'est pas un principe unique, comme le pense ce chimiste; elle constitue, de même que la plupart des essences connues, un mélange d'au moins deux principes dont le moins volatil est oxygéné. Pour extraire ce dernier, je procédai comme pour l'extraction du cuminol et du valérol, c'est-à-dire que je distillai l'essence brute en ne recueillant et rectifiant que les toutes dernières portions, jusqu'à ce que leur ébullition se maintînt au même degré du thermomètre. On obtient ainsi un produit dont la composition est constante.

Voici l'analyse d'un échantillon ainsi préparé avec le plus grand soin :

0^{gr},328 de matière ont donné 0,972 d'acide carbonique et 0,250 d'eau.

Ces résultats s'expriment en centièmes par :

Carbone.....	80,81
Hydrogène.....	8,46
Oxygène.....	10,73
	100,00

Or, c'est exactement la composition de l'essence d'anis concrète, telle qu'elle a été établie par M. Cahours.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome II, page 289.

Le calcul exige :

C^{40}.....	1500,0	81,08
H^{48}.....	150,0	8,10
O^{2}.....	200,0	10,82
	1850,0	100,00

L'odeur de l'essence d'estragon a beaucoup de ressemblance avec celle de l'essence d'anis ; je ne saurais dire toutefois si elles renferment le même principe oxygéné, n'ayant pas eu assez de matière pour continuer ces recherches ; dans tous les cas, il y a, sinon identité, du moins isomérie pour le principe oxygéné, et réaction semblable sous l'influence de l'acide nitrique.

Du reste, la formule de M. Laurent s'accorderait aussi avec notre analyse, car elle exige :

C^{44}.....	2400,0	81,35
H^{40}.....	250,0	8,47
O^{8}.....	300,0	10,18
	2950,0	100,00

M. Laurent a trouvé pour la densité de la vapeur de l'essence le nombre 6,157 ; mais sa formule exige 8,12, la nôtre 5,09 ; je soupçonne que la matière s'était altérée pendant l'opération, comme le font presque toutes les essences, et lui avait par conséquent donné un résultat trop élevé.

Voici, en résumé, les résultats des expériences consignées dans ce travail :

1°. L'essence de valériane se compose de deux principes particuliers, dont l'un, le *valérol*, est oxygéné et renferme $C^{24}\ H^{20}\ O^{2}$; l'autre, le *bornéène*, a la même composition et le même équivalent que l'essence de térébenthine.

2°. L'air et les agents oxygénants transforment le valérol en acide valérianique.

3°. Le bornéène fixe, dans certaines circonstances, les éléments de l'eau, et se convertit en camphre solide de Bornéo $C^{\cdots}\ H^{\cdots}\ O^{2}$, que j'appelle, par abréviation, *bornéol*.

Celui-ci donne par l'acide nitrique du camphre des laurinées $C^{40}\ H^{32}\ O^2$.

4°. L'huile ou essence de camphre, considérée par MM. Martius et Ricker comme un oxyde inférieur du radical camphogène, n'est qu'un mélange de camphre solide et de camphre liquide de Bornéo, déjà décrits par M. Pelouze.

5°. Les acides de la série draconique décrits par M. Laurent, sont identiques à ceux que M. Cahours a obtenus antérieurement avec l'essence d'anis (1).

6°. L'essence d'estragon oxygénée a la même composition que l'essence d'anis concrète.

Sur la préparation du bleu de Prusse;

PAR M. E. JACQUEMYNS.

Il y a trois mois environ, M. le professeur H. Rose, pendant son séjour à Gand, appela mon attention sur le cyanogène qui se produit dans la préparation du gaz pour l'éclairage. J'essayai d'abord de constater la présence de ce corps dans la chaux du dépurateur, mais je ne tardai pas à me convaincre que celle-ci ne contenait point de cyanogène, et je présumai que ce gaz s'était dissous dans l'eau destinée à dissoudre les produits ammoniacaux.

En effet, j'ajoutai de l'acide sulfurique à ces eaux, jusqu'à ce qu'elles fussent légèrement acides, puis j'y ajoutai un sel ferrique, et j'obtins un précipité bleu assez abondant. Deux litres de liquide me donnèrent $1^{gr},5$ de bleu de Prusse, et j'estime qu'un établissement de 8 à 9 mille becs peut fournir par jour $2^{kil},7$ de cette matière.

(1) Depuis que M. Laurent a eu connaissance de ce travail, il a fait quelques recherches comparatives sur les acides de l'essence d'estragon et de l'essence d'anis; ces recherches viennent à l'appui des conclusions de M. Gerhardt. (R.)

Je dois faire observer toutefois que le produit ainsi obtenu est loin d'être beau, et que la préparation du sulfate d'ammoniaque, au moyen de ces eaux, se trouve compliquée par la nécessité d'évaporer une grande quantité de liquide, tandis que, lorsqu'on ne prépare pas le bleu de Prusse, on se contente de distiller en partie ces eaux avec de la chaux, et de recueillir les vapeurs dans de l'acide sulfurique convenablement étendu.

Il me paraît évident que le cyanogène, dans cette circonstance, a été produit par l'action de l'ammoniaque sur le carbone, et c'est probablement aussi par suite de cette réaction que le cyanogène se produit dans la préparation du bleu de Prusse au moyen des matières animales.

Toujours est-il que, si l'on fait passer du gaz ammoniac sur un mélange de carbone, de fer et de potasse, chauffé au rouge dans un tube de fer, il se produit du ferrocyanure de potassium. En traitant ensuite ce mélange par l'eau, j'ai obtenu un liquide qui, filtré, acidulé par l'acide sulfurique et mêlé de persulfate de fer, m'a donné un beau précipité bleu.

D'après cela, la manière ordinaire de préparer le bleu de Prusse, par la calcination des matières animales avec la potasse et le fer, laisse beaucoup à désirer, puisque l'ammoniaque échappe en grande partie à l'action de la potasse, du fer et du charbon.

Ces considérations m'ont porté à tenter la préparation du bleu de Prusse par la décomposition des produits volatils provenant de la distillation des os, et ce procédé me donna des résultats qui me font espérer qu'il offrira des avantages marqués dans la pratique.

Un kilogramme d'os séchés à l'air fut chauffé graduellement dans une cornue en fonte; les produits volatils furent conduits dans un tube de fer chauffé au rouge: ce tube contenait un mélange de charbon et de limaille de fer, imprégné d'une forte dissolution de potasse.

Les produits volatils se rendaient ensuite dans un appareil réfrigérant, destiné à condenser le goudron, puis dans de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, qui absorbait l'ammoniaque non décomposée, de là dans un tube contenant de la potasse et destiné à absorber l'acide carbonique, et enfin dans un gazomètre.

J'obtins ainsi 640 grammes de charbon animal; dans le tube se trouvait un mélange qui fut traité par l'eau, et la dissolution filtrée, acidulée, et précipitée ensuite par un sel ferrique, me donna $0^{gr},86$ de beau bleu de Prusse; enfin, je recueillis dans le gazomètre 126 litres de gaz.

Le gaz ainsi obtenu ne contenait plus d'ammoniaque, il ne ramenait pas au bleu le papier de tournesol rougi, il avait moins d'odeur que le gaz de houille, il ne répandait point d'odeur en brûlant, mais aussi il donnait peu de lumière. Dans une autre expérience, j'obtins un gaz d'un pouvoir éclairant assez satisfaisant, puisqu'un bec de ce gaz donnait deux fois autant de lumière qu'une chandelle de quatre à la livre. Cette différence tient sans aucun doute à ce que la cornue et le tube étaient plus chauds dans la première opération; aussi a-t-elle duré bien moins de temps.

Évidemment on obtiendra tout autant de charbon animal par ce procédé que par ceux qu'on suit actuellement, et l'on obtiendra de plus du bleu de Prusse ou du ferrocyanure de potassium, qui reviendront à un prix peu élevé, si l'on se sert de cylindres de fonte chauffés, pour le mélange de charbon, de fer et de potasse, et qu'on y fasse passer une assez grande quantité de vapeur pour utiliser toute la potasse.

Les sels ammoniacaux sont peu colorés, parce que la presque totalité du goudron est décomposée dans le tube, et ils pourraient servir d'engrais, sans qu'on eût besoin de les soumettre à aucune préparation ultérieure.

Dans une fabrication continue, rien ne s'opposerait à ce que le cylindre destiné à fournir le ferro-cyanure de potassium fût placé dans le même fourneau que les cornues des-

tinées à la fabrication du charbon animal. Il suffirait de mettre les cornues en communication avec un barillet semblable à celui qu'on emploie dans la fabrication du gaz de houille, et d'où les gaz et vapeurs se rendraient dans la cornue contenant le charbon, le fer et la potasse. Les produits volatils se rendraient ensuite dans deux appareils destinés, l'un à recueillir le goudron, l'autre à recueillir l'ammoniaque non décomposée, et enfin on les conduirait dans le fourneau ou bien dans un appareil dépurateur à la chaux et un gazomètre, car les gaz pourraient, dans bien des circonstances, être appliqués avec succès à l'éclairage.

Ce procédé offrirait, sous le rapport public, des avantages marqués, en ce que les fabriques de charbon animal ne répandraient presque plus de mauvaise odeur, et en ce qu'elles fourniraient à l'agriculture des sels ammoniacaux à bas prix, tout en lui permettant d'utiliser une partie des matières animales que consomment aujourd'hui les fabriques de bleu de Prusse.

Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore ;

Par M. MILLON.

Des recherches historiques toutes récentes, véritables découvertes que M. Hœfer a publiées sur les époques les plus ignorées de la chimie, font remonter à Glauber les premières notions que les chimistes aient possédées sur le chlore. Dans le second volume de cette curieuse histoire, que M. Hœfer fera paraître prochainement, il s'exprime ainsi : « Glauber paraît avoir le premier entrevu l'existence » du chlore ; car il dit qu'en distillant l'esprit de sel (acide » chlorhydrique) sur les chaux métalliques, il obtenait un » esprit couleur de feu qui passe dans le récipient et qui » dissout tous les métaux et presque tous les minéraux ; il » l'appelle huile ou esprit de sel rectifié : avec le produit » on peut, ajoute-t-il, faire de belles choses, en médecine,

» en alchimie et dans beaucoup d'arts. Lorsqu'on le fait » longtemps digérer avec de l'esprit de vin déflegmé (con- » centré), on remarque qu'il se forme à la surface de la li- » queur une espèce de couche huileuse qui est l'huile de » vin (*oleum vini*) très-agréable et un excellent cordial.» (*Glauberi opera.* Francof., 1658, t. IV, *Philosophic. æfer,* C. XXIV, p. 28.)

Si Glauber a entrevu le chlore, comme on pouvait le faire à son époque, Scheele aussi a fait connaître les propriétés du chlore à une époque postérieure sans doute, mais où les faits solides se sont découverts ou bien se sont enregistrés de nouveau, et d'où l'on peut dire qu'ils datent véritablement. Toutefois cette découverte du chlore ne fut qu'un incident du travail considérable que Scheele publia, en 1774, sur la manganèse (peroxyde de manganèse); il y consacra trente lignes environ, admirables de précision et de génie; puis il n'y revint plus. Au sujet de l'action du chlore sur les alcalis, il se contenta de dire : « L'acide marin dé- » phlogistiqué (le chlore) forme avec l'alcali fixe (la po- » tasse ou la soude) du sel marin qui décrépite sur les char- » bons et ne détone pas.» Et ce fut tout. (Mémoires de chimie de Scheele, traduits du suédois et de l'allemand, 2 volumes. Dijon, 1785.)

Bergmann n'alla pas plus loin : dans ses recherches sur les affinités électives, il a établi que l'acide marin déphlogistiqué, non content de reformer avec les métaux les mêmes sels que l'acide marin ordinaire, reformait encore ces mêmes sels, avec les terres et les alcalis : « Les alcalis, dit- » il, suppléent probablement à ce qui manque de principe » inflammable à l'acide déphlogistiqué, puisqu'il fait exac- » tement avec eux les mêmes sels que celui qui a tout son » phlogistique.» (*Journal de Physique,* t. XII bis, p. 314, supplément à l'année 1778.)

Scheele découvre ainsi, dans la réaction, un fait exact et capital; Bergmann en cherche l'explication à l'aide de la

théorie du phlogistique ; mais il est obligé d'imaginer des propriétés particulières en faveur des terres et des alcalis ; il se met à l'aise, dans l'ignorance où la théorie de Sthal est toujours restée, à l'égard de ces dernières combinaisons.

Peut-être est-ce à Hygins qu'il faut rapporter la première idée qu'on ait pu prendre de la nature des chlorates. Il parla en effet, dans son Traité sur l'acide acéteux, d'une sorte de nitre qui se forme dans la réaction du chlore sur les alcalis ; mais il y avait loin de cette indication vague aux recherches savantes de Berthollet.

Berthollet découvre le chlorate de potasse : il en décrit les formes cristallines avec le plus grand soin, et en signale tous les caractères essentiels ; puis il ajoute : « Toutes les » expériences précédentes prouvent que l'acide qui forme » des sels oxygénés est différent de l'acide muriatique oxy- » géné et par sa composition, et par des propriétés éloignées. » Je n'ai pu jusqu'à présent le dégager de sa base sans le » décomposer en partie, de sorte que je ne l'ai pas encore » observé dans son état de puissance. »

Berthollet caractérisa également, dès le début, les combinaisons des chlorures d'oxydes et en marqua merveilleusement les différences. « Lorsqu'on a saturé, dit-il, une disso- » lution alcaline avec l'acide muriatique oxygéné, ou bien » lorsqu'on a laissé un excès d'alcali, cette liqueur détruit » promptement les couleurs végétales et fait effervescence » avec l'alcali volatil : et cependant le sel oxygéné n'exerce » aucune action ni sur les couleurs, ni sur cet alcali ; il faut » donc qu'il y ait une portion de l'acide oxygéné dans » laquelle la transposition de l'oxygène n'ait pas eu lieu. » Cette portion est maintenue dans son état naturel, pro- » bablement par l'affinité que l'eau a d'un côté avec elle, » et d'un autre avec l'alcali ; de sorte qu'elle ne contracte » qu'une union faible avec ce dernier. » (*Journ. de Phys.*, t. II, p. 217, 1788.)

Dans un Mémoire qui remonte à 1785, Berthollet a déjà

remarqué le dégagement de l'oxygène dans l'action du chlore sur la chaux, et l'action oxydante du chlore qui peut, dit-il, produire et faire connaître dans quelques instants, ou au plus dans quelques heures, les effets que l'air ne doit produire que dans un long espace de temps. Il regarde l'acide muriatique comme un *radical* qui prend, par le moyen d'une certaine quantité d'oxygène, des propriétés analogues au gaz nitreux et à l'acide sulfureux, et qui enfin, étant suroxygéné, est en rapport avec l'acide vitriolique et avec l'acide nitreux (nitrique). Enfin Berthollet ose dire que l'acide marin déphlogistiqué ne présente plus les propriétés caractéristiques des autres acides, et qu'à la rigueur, il ne doit pas être placé parmi eux.

Ainsi Berthollet, en découvrant l'oxydation du chlore, ne se contente pas d'établir des faits remarquables ; il en discute sainement la valeur, il en apprécie la vraie nature ; il complète une œuvre d'observation et de sagacité par un sentiment supérieur des analogies et des dissemblances qui caractérisent cette œuvre.

Après cette première impulsion, il y a réellement lieu de s'étonner de la lenteur avec laquelle se fait l'étude des combinaisons oxygénées du chlore.

Les recherches du comte de Stadion y marquent une véritable époque. Dans l'action seule de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse, il trouve l'acide perchlorique et le gaz qu'il appelle deutoxyde de chlore. Cette double découverte a pris pour toujours une place considérable dans l'histoire des combinaisons du chlore et de l'oxygène.

L'isolement de l'acide chlorique par M. Gay-Lussac, la découverte du perchlorate de potasse dans le chlorate fondu par Sérullas, sont encore des faits dignes d'un grand intérêt.

Mais c'est réellement là que se borne la partie solide et satisfaisante de cette histoire.

Davy lui-même ne retrouve pas, sur plusieurs points de la question qu'il aborde, sa supériorité ordinaire et sa hardiesse

heureusc. Il dispute au comte de Stadion la découverte du deutoxyde de chlore, mais il laisse aussi bien que lui dans une ignorance complète sur le caractère, la nature et les fouctions de ce composé nouveau, et le perchlorate de potasse lui échappe entièrement. Quant au gaz particulier qu'il pense trouver dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorate de potasse, il est bien loin d'en démontrer l'existence distincte ; il apporte plutôt là un objet de discussion, un fait plein d'incertitude et de difficultés.

Il y a quelques années, M. Soubeiran a repris l'étude de cette dernière réaction, mais il a abandonné le problème sans le résoudre : et dans le même Mémoire il discute l'existence d'un acide chloreux qui ne se produit jamais dans les circonstances où il le fait intervenir.

Enfin M. Balard a eu le mérite incontestable de trouver un nouveau composé de chlore et d'oxygène, mais il omet de fixer la nature et la composition des produits plus complexes qu'il forme avec les oxydes et les alcalis, et lui assigne des propriétés généralement fort difficiles à constater. Aussi, tout récemment, M. Gay-Lussac a-t-il consacré un très-long Mémoire à l'étude de la combinaison découverte par M. Balard. M. Gay-Lussac a-t-il levé tous les doutes qui peuvent exister sur sa nature? En a-t-il fixé le véritable caractère? a-t-il définitivement résolu la question des composés décolorants du chlore? C'est ce que j'aurai lieu d'examiner dans un prochain travail, en exposant des faits que je recueille depuis plusieurs années, sur les chlorures d'oxydes et sur les hypochlorites. Cette étude, que j'ai entreprise dans la séduction d'une première idée théorique, a pris une extension que je ne pressentais pas, qui m'aurait peut-être découragé si je l'avais pressentie ; à mesure que j'avançais dans ces recherches d'une délicatesse extrême, j'y découvrais des points de contact absolument inséparables de sujets souvent obscurs et toujours difficiles. C'est ainsi que j'ai dû reprendre les principaux faits qui concernent

l'acide nitrique, c'est ainsi que j'ai dû étudier une à une presque toutes les combinaisons du chlore et de l'oxygène, désespérant de me fixer jamais sur des composés aussi mobiles, aussi instables, aussi prompts dans leurs transformations que les chlorures d'oxydes, si je n'établissais très-nettement les combinaisons oxygénées du chlore elles-mêmes, leurs caractères, leurs propriétés et leurs fonctions. Ce sont ces dernières recherches que je vais exposer : les composés décolorants comprenant les chlorures d'oxydes et les hypochlorites, feront l'objet d'un second Mémoire.

En résumant par leur formule les faits classiques établis sur les acides du chlore, on a

ClO^7 découvert par le comte de Stadion;
ClO^6 découvert par Berthollet, isolé par M. Gay-Lussac;
ClO^4 découvert simultanément par le comte de Stadion et par Davy;
ClO découvert par Davy, admis par M. Gay-Lussac.

Parmi ces formules, il en est deux, ClO^6 et ClO^7, qui servent en quelque sorte de base à toutes les recherches qui vont suivre, et dont je crois avant tout établir la certitude.

L'analyse du perchlorate de potasse fut faite avec exactitude par le comte de Stadion. M. Gay-Lussac, en admettant ClO^4 pour formule du deutoxyde de chlore, émit un doute sur la composition de l'acide nouveau (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 412), et soupçonna qu'il pouvait avoir pour formule ClO^6; toutefois la formule du comte de Stadion, acceptée par M. Sérullas, vérifiée par M. Mitscherlich dans son beau travail sur les oxydes de manganèse, fut admise dans tous les ouvrages classiques.

Les dernières recherches de M. Marignac sur l'équivalent du chlore (*Bibliothèque universelle de Genève*, juill. 1842) ont apporté une confirmation nouvelle à la formule du perchlorate de potasse ClO^7, KO.

Je croirais tout à fait inutile de rapporter quelques expériences qui m'ont conduit, par une autre voie, au même résultat, si elles n'avaient eu en même temps pour objet de me faire retrouver de petites quantités d'acide perchlori-

que, mélangées à une très-forte proportion d'acide sulfurique : problème que j'avais intérêt à résoudre avec exactitude pour des questions que j'aborderai plus loin.

Lorsqu'on traite le perchlorate de potasse par quarante fois son poids d'acide sulfurique à 1 équivalent d'eau, tout l'acide est décomposé en ses éléments, chlore et oxygène; le chlore se sépare sans peine à l'aide d'une solution alcaline; l'oxygène se dose par son volume.

Trois expériences, dans lesquelles le perchlorate de potasse, parfaitement pur et sec, fut décomposé à l'aide d'un appareil convenable, m'ont donné les nombres suivants, correction faite de la pression et de la température :

	Grammes.	En centièmes.
Première expérience.		
Poids du perchlorate....	1,469	
Poids de l'oxygène.....	0,595	40,68
Deuxième expérience.		
Poids du perchlorate....	1,469	
Poids de l'oxygène.....	0,592	40,41
Troisième expérience.		
Poids du perchlorate....	2,374	
Poids de l'oxygène.....	0,962	40,52
Le calcul donne.....		40,41

Dans cette réaction, lorsqu'on emploie le perchlorate cristallisé, il fait entendre une légère crépitation; la décomposition ne s'opère qu'à une température voisine du point d'ébullition de l'acide sulfurique, et ce dernier reste coloré en jaune, tant que le mélange de chlore et d'oxygène se dégage.

Quant à la composition du chlorate de potasse, il était difficile d'ajouter à la précision avec laquelle elle a été fixée par M. Berzelius.

La même recherche, faite tout récemment par M. Marignac avec un soin remarquable, l'a conduit à des nombres qui ne diffèrent pas d'une manière bien sensible et qui ne peuvent en aucune façon modifier la composition du chlorate de potasse.

J'ai eu lieu de convertir le chlorate de potasse en sulfate; j'ai analysé de même le chlorate de baryte qui retient 1 équivalent d'eau jusqu'à la température de + 180 degrés; les nombres que j'ai obtenus coïncidaient avec une grande précision et ne pouvaient laisser aucun doute sur la composition de l'acide chlorique et des chlorates : la formule du chlorate de potasse ClO^5KO, telle qu'elle est admise, n'est pas moins inattaquable que celle du perchlorate.

Action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse; oxyde de chlore, deutoxyde de chlore, acide chloreux, acide hypochlorique ClO^4. — Toutes les dénominations que j'indique en tête de ce chapitre ont été employées pour désigner le produit gazeux qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse; la dénomination d'acide hypochlorique, que je justifierai plus loin, est celle que j'adopterai pour désigner le produit le plus ordinaire de cette réaction. Mais je vais avant tout exposer les procédés de préparation assez différents qui ont été employés par les chimistes qui se sont occupés de cette étude.

Davy recommande de prendre 2 ou 3 grammes de chlorate de potasse et de les mêler avec une petite quantité d'acide sulfurique jusqu'à ce que le mélange forme une masse solide, d'une couleur orangée brillante. Il indique ensuite de chauffer la cornue dans laquelle cette masse est introduite à l'aide d'un bain-marie d'eau alcoolisée. (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. I, p. 76.)

Le comte de Stadion préfère fondre le chlorate de potasse dans la cornue, le laisser refroidir et y introduire ensuite l'acide sulfurique concentré. (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. VIII, p. 406.)

M. Gay-Lussac, dans une Note annexée au Mémoire du comte de Stadion, dit que, pour opérer avec certitude et sans danger, il faut faire une pâte avec du chlorate de potasse et de l'acide sulfurique étendu d'une demi-partie d'eau et en remplir un tube de verre d'environ 2 centimètres de dia-

mètre et 10 de hauteur. Le procédé de Davy n'a été proposé par son auteur que pour de très-petites quantités de matière, qu'il recommande bien de ne pas dépasser, ce qui ne pourrait se faire en effet sans de violentes explosions.

Dans le procédé du comte de Stadion, il ne se dégage pas moins de deux produits gazeux différents, sans compter le chlore et l'oxygène; enfin dans le procédé de M. Gay-Lussac, on opère sur un mélange moins complexe que le précédent, mais dans lequel le produit principal peut être altéré par la présence du chlore et de l'oxygène. Ce procédé a en outre l'inconvénient de ne laisser échapper le gaz qu'avec une assez grande difficulté, à une température très-voisine de sa décomposition, ce qui entraîne des explosions fréquentes. Aussi M. Soubeiran, dans des études ultérieures, avait-il donné la préférence à la méthode du comte de Stadion; M. Martens paraît en avoir fait autant dans un travail sur lequel j'aurai lieu de revenir. (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. LXI, p. 293.)

J'ai remarqué d'abord que la présence de l'eau d'interposition, ainsi que celle du chlorure de potassium, ajoutaient beaucoup à la violence de l'action qu'exerce l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse. On ne saurait cependant, en se mettant à l'abri de ces deux causes d'explosion, agir sur une quantité sensiblement plus forte que celle qui a été indiquée par Davy. Il faut recourir à une troisième précaution, qui consiste à refroidir l'acide sulfurique dans un creuset de platine plongé au milieu d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. On peut alors agir sur 30 et 40 grammes de chlorate, tel qu'il est livré dans le commerce, c'est-à-dire humide et souillé de chlorure.

Le chlorate est pulvérisé finement, puis projeté peu à peu dans l'acide refroidi depuis quelques instants; après chaque addition de chlorate, on agite avec une baguette de verre; lorsque l'acide sulfurique a pris une consistance huileuse un peu épaisse, il faut l'introduire, à l'aide d'un en-

tonnoir, dans un ballon qui ne doit être rempli qu'au tiers. On évite de laisser mouiller le col du ballon par le mélange à l'endroit où le bouchon doit ensuite s'adapter, parce qu'il en pourrait résulter une explosion. Il convient aussi d'approcher le plus près possible de la consistance huileuse qui est indiquée, ce qui s'obtient en employant de 15 à 20 grammes de chlorate par 100 grammes d'acide. Une plus grande quantité d'acide sulfurique détruirait sans profit la presque totalité du chlorate en chlore et en oxygène. Une plus grande quantité de chlorate produirait une violente explosion quelque temps après l'introduction du mélange, et briserait l'appareil et tout ce qui l'entoure.

Le mélange contenu dans le ballon est d'un rouge-brun très-foncé; il répand au contact de l'air, au moment où on l'introduit, quelques vapeurs blanchâtres, ainsi qu'une odeur pénétrante et insupportable.

Le ballon est ensuite porté dans un bain-marie, qui consiste en un vase métallique rempli d'eau. Ce bain-marie doit être amené lentement, à l'aide d'un seul charbon, à une température qui ne dépasse pas + 20 degrés; on peut ensuite porter graduellement la température à + 30 degrés et + 40 degrés; la composition du produit ne change pas malgré cet accroissement de température. L'acide hypochlorique peut être reçu dans de petits flacons qu'il remplit par son poids, comme fait le chlore. On ne saurait le recueillir sur le mercure, qu'il attaque assez promptement. On peut encore le faire dissoudre dans l'eau à l'aide de petits flacons de Woolf, presque entièrement remplis; mais alors l'eau retient toujours aussi du chlore en proportion très-sensible, et de l'oxygène se dégage abondamment à l'extrémité de l'appareil : ce dégagement a surtout lieu au commencement de la réaction.

Le seul moyen d'obtenir l'acide hypochlorique pur, soit gazeux, soit dissous, consiste à le liquéfier, ce qui se pratique très-simplement en recevant le gaz dans un petit

tube fermé à une extrémité et entouré de glace et de sel marin.

Il faut retirer et changer le tube d'heure en heure pour n'y point laisser accumuler une trop grande quantité de ce liquide, car les détonations n'en sont pas moins terribles que celle du chlorure d'azote.

J'ajoute comme dernière précaution qu'il convient toujours de recouvrir l'appareil d'un linge qui préviendrait la projection de verre dans le cas où le ballon se briserait : ce cas ne s'est jamais présenté lorsque je n'ai négligé aucune des précautions indiquées.

L'acide hypochlorique liquéfié n'est point jaune, comme on le soupçonnerait d'après les expériences de M. Faraday.

Il est d'un rouge qui rappelle les teintes les plus vives du perchlorure de soufre. Il entre en ébullition à + 20 degrés. Sa vapeur est d'un vert-fauve assez foncé.

L'odeur est suffocante et ne m'a pas semblé sans analogie avec celle des vapeurs nitreuses; très-diffuse, elle a quelque chose d'aromatique. Le liquide réduit en vapeur détone entre + 60 degrés et + 63 degrés.

L'addition de l'eau en petite quantité retarde d'une manière sensible l'ébullition ainsi que l'explosion.

Je n'ai pu parvenir à faire détoner l'acide hypochlorique, en projetant à terre avec force des ampoules qui en contenaient quelques gouttes.

La volatilisation rapide du liquide, la présence des matières organiques m'ont encore semblé, dans quelques cas, propres à annoncer une décomposition violente.

L'eau dissout jusqu'à vingt fois son volume de gaz à une température de + 4 degrés. A une température inférieure, l'eau se congèle; lorsqu'on verse de l'eau froide à 0 degré sur le gaz liquéfié, il se forme un hydrate jaune qu'on ne peut liquéfier sans lui faire perdre une grande quantité de gaz. ClO^4 abandonne l'eau sans décomposition, ainsi que l'a démontré M. Soubeiran : il faut élever la température

pour en chasser les dernières parties, ou bien employer un courant de gaz, tel que l'acide carbonique.

La solution ainsi que l'hydrate d'acide hypochlorique sont attaqués avec lenteur par une solution de potasse étendue. Si la solution est très-concentrée de part et d'autre, et qu'on agisse sur des quantités de matière un peu forte, la température s'élève, il se fait une volatilisation considérable d'acide hypochlorique, et l'on court le risque d'une explosion.

Un fragment de potasse caustique fait détoner subitement le gaz liquéfié.

Lorsqu'on prend la potasse en solution et qu'on l'ajoute peu à peu, la liqueur devient d'un rouge-brun très-foncé. Cette coloration est due à des sels particuliers que je ferai connaître plus loin ; elle disparaît à mesure que la proportion de potasse augmente, et alors il se forme du chlorate de potasse qui se dépose.

J'ai voulu éviter la formation de ce dernier produit, afin d'obtenir la combinaison des alcalis avec l'acide hypochlorique annoncée par M. Martens (*Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXI, p. 293). Dans cette intention, je plongeai une solution de potasse au milieu d'un mélange réfrigérent, et je n'y fis tomber l'acide hypochlorique liquéfié que goutte à goutte. Je continuai la réaction durant plusieurs heures, et néanmoins le chlorate de potasse se forma.

Je remplaçai l'acide hypochlorique par son hydrate et par sa solution; je versai la solution alcaline dans la solution acide, en évitant l'élévation de température, en agissant toujours avec la même lenteur ; et le résultat fut le même encore : le dépôt de chlorate eut lieu.

Il me fut donc impossible d'obtenir le composé de M. Martens. La liqueur renfermait néanmoins un sel particulier distinct des chlorates, et des chlorates mélangés aux chlorures; car un acide affaibli, sulfurique ou nitrique, dégageait un gaz jaune qui rappelait fortement l'acide hy-

pochlorique. Jusqu'ici les réactions s'accordaient assez avec l'opinion qu'on s'était anciennement faite de l'action de ClO^4 sur les alcalis. On supposait, en effet, qu'il se formait dans l'action des alcalis du chlorate et du chlorure provenant de l'acide chloreux décomposé et aussi du chlorite, sel assez mal défini néanmoins pour que certains chimistes en niassent l'existence.

Mais lorsque je recherchai l'existence d'un chlorure dans la liqueur qui surnageait le chlorate de potasse, il me fut impossible d'en rien découvrir. Le nitrate d'argent formait bien un précipité blanc jaunâtre; mais ce précipité faisait effervescence avec l'acide nitrique et se dissolvait dans l'eau bouillante, d'où il se déposait par le refroidissement en paillettes jaunes et brillantes.

J'analysai le sel d'argent et lui trouvai pour formule ClO^3,AgO.

Je saturai avec lenteur une solution concentrée de potasse caustique par l'acide hypochlorique liquéfié; le dépôt de chlorate fut très-abondant, la liqueur surnageante renfermait le chlorite de potasse qui est déliquescent; je séparai aussi exactement que possible le chlorate du chlorite, je convertis de part et d'autre en chlorure, et je trouvai de chaque côté une quantité de chlorure de potassium sensiblement égale.

J'ai découvert plus tard un sel de plomb ayant la même formule que celui d'argent, ClO^3PbO; ce sel, qui est insoluble, m'a fourni un moyen très-exact d'établir la composition de ClO^4 et son dédoublement au contact des bases.

J'ai procédé de la manière suivante : après avoir liquéfié l'acide hypochlorique, j'ajoute trente à quarante fois son volume d'eau refroidie; je tiens le tout plongé dans un vase contenant de l'eau à o degré; puis j'ajoute goutte à goutte, dans le flacon renfermant l'eau et l'acide hypochlorique, une solution assez concentrée de potasse très-pure. Il faut

plus d'une heure pour saturer exactement 1 gramme environ d'acide hypochlorique, la réaction ne s'opérant entre l'acide et l'alcali qu'avec une lenteur extrême; on s'arrête lorsque la liqueur présente une légère coloration d'un jaune verdâtre qui indique quelques traces d'acide en excès. Si la liqueur, au bout d'une demi-heure, devenait incolore, il faudrait y rajouter de l'acide hypochlorique tenu en réserve. Il arrive ordinairement que le chlorate de potasse se forme en paillettes cristallines; on ajoute alors une quantité d'eau suffisante pour le dissoudre, puis on fractionne la liqueur en deux parties égales.

L'une est précipitée par du nitrate de plomb parfaitement neutre : il se forme un précipité blanchâtre qui devient promptement jaune et cristallin : c'est du chlorite de plomb, ClO^3,PbO, que l'on recueille et que l'on dose.

L'autre partie est convertie en chlorure par un excès d'acide hydrochlorique et mise à évaporer. Lorsque la liqueur est réduite, on l'introduit dans un creuset de platine taré, et l'on chauffe jusqu'à fusion du chlorure de potassium.

On trouve alors que le chlorure de potassium représente deux fois autant de chlore que le chlorite de plomb, ce qui doit être, puisqu'à l'aide du nitrate de plomb on n'a précipité que le chlore à l'état de chlorite, c'est-à-dire la moitié de celui qui est contenu dans la solution fractionnée.

Cinq opérations ont donné les nombres suivants :

Première expérience.

	Grammes.		
Chlorite de plomb.....	1,495	= Cl :	0,308
Chlorure de potassium...	1,087	= Cl :	0,623

Deuxième expérience

Chlorite de plomb.....	2,375	= Cl :	0,491
Chlorure de potassium...	2,184	= Cl :	1,035

Troisième expérience.

Chlorite de plomb.....	1,103	= Cl :	0,206
Chlorure de potassium...	0,884	= Cl :	0,430

L'acide hypochlorique liquéfié fut séparé en plusieurs

produits, afin de constater l'identité du liquide obtenu à + 20 degrés au commencement de la réaction, et du liquide obtenu à + 40 degrés à la fin de la réaction.

Premier produit :	Chlorite de plomb.....	0,470 = Cl	: 0,097
	Chlorure de potassium..	0,445 = Cl	: 0,198
Deuxième produit :	Chlorite de plomb.....	0,480 = Cl	: 0,099
Fin de la réaction :	Chlorure de potassium..	0,470 = Cl	: 0,209

Ces résultats confirment l'analyse ingénieuse que M. Gay-Lussac a faite, à l'aide d'un appareil à boule, dans laquelle arrivait ClO^4, préalablement décomposé par la chaleur.

Les analyses de Davy conduisaient à la même formule.

Et M. Soubeiran, en décomposant l'acide hypochlorique dans de petits flacons chauffés par une lampe à alcool, avait trouvé dans les gaz produits la même proportion de chlore et d'oxygène : 2 volumes de chlore et 4 volumes d'oxygène.

Ainsi la formule de ClO^4 n'est pas moins certaine que celle de ClO^5 et de ClO^7 ; la transformation au contact des bases alcalines s'explique très-bien par la formule

$$2ClO^4 + 2KO = ClO^5, KO + ClO^3, KO.$$

Dans le plus grand nombre des cas l'acide hypoazotique agit de même.

Cependant M. de Stadion avait adopté une composition différente et avait représenté le gaz provenant de l'action de l'acide sulfurique sur le chlorate de potasse par ClO^8.

J'ai cherché si la différence de ces résultats ne pouvait pas tenir à la préparation différente du gaz ; j'ai étudié isolément l'action de l'acide sulfurique sur l'acide hypochlorique ; j'y ai facilement découvert la cause de l'erreur commise par M. de Stadion.

Lorsqu'on fait arriver de l'acide hypochlorique dans de l'acide sulfurique refroidi à — 18 degrés, celui-ci dissout une vingtaine de fois son volume de gaz, se colore en jaune tant qu'il est maintenu dans le mélange réfrigérant, et laisse surnager ClO^4, si ce dernier est en excès.

Mais si l'acide sulfurique ainsi saturé est sorti du mélange réfrigérant, il ne tarde pas à se colorer en rouge, et à laisser dégager à une température de + 10 degrés à + 15 degrés un mélange de chlore et d'oxygène dans le rapport de 2 volumes de chlore à 3 volumes d'oxygène : il se dégage en même temps du gaz non décomposé ClO^4, mêlé d'un autre gaz ClO^3, qui constitue l'acide chloreux dont je ferai connaître plus loin les propriétés et la préparation. Si on examine l'acide sulfurique lorsque le dégagement des gaz a cessé, on trouve qu'il contient de l'acide perchlorique.

Il en résulte que ClO^4, au contact de l'acide sulfurique, se décompose en acide chloreux ClO^3, en chlore et en oxygène, dans la proportion qui constitue l'acide chloreux, et en acide perchlorique :

$$4ClO^4 = 3ClO^3 + ClO^7.$$

Or, ce contact de ClO^4 avec SO^3 en excès se réalise précisément dans le procédé du comte de Stadion, qui a signalé dans son gaz jusqu'à 20 pour 100 et plus d'oxygène, ce qui entraînait une quantité corrélative de chlore, c'est-à-dire un mélange d'acide chloreux et de ses éléments dissociés, dans une proportion qui masquait la constitution de ClO^4.

J'ai recherché, par plusieurs expériences, si la quantité du perchlorate qui se produit dans la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorate était le résultat d'une réaction bien limitée, s'accomplissant toujours dans les mêmes proportions. Mais j'ai pu reconnaître que cette quantité de perchlorate variait avec la concentration de l'acide, l'application et le degré de la température, ainsi que l'état de cohésion du chlorate. Ainsi l'acide sulfurique étendu de la moitié de son poids d'eau ne laisse aucune trace d'acide perchlorique, lorsqu'on porte immédiatement la température à + 100 degrés.

L'acide sulfurique refroidi donne le quart de son poids en perchlorate : le chlorate traité par la méthode de Sta-

dion en donne le tiers, et si la réaction s'opère avec beaucoup de lenteur, on peut dépasser cette proportion, mais sans jamais atteindre la moitié.

Il en résulte que cette méthode doit être rejetée pour la préparation du perchlorate ; je montrerai plus loin que la calcination du chlorate fournit une proportion constante d'un rendement beaucoup plus avantageux.

Action de l'acide hydrochlorique sur le chlorate de potasse; protoxyde de chlore, euchlorine de Davy; acide chlorochlorique $Cl^3O^{18} = 2ClO^5, ClO^8$. — Davy appela le premier l'attention sur la réaction qui se passe entre l'acide hydrochlorique et le chlorate de potasse ; il crut y reconnaître un produit formé par l'union du chlore et de l'acide hypochlorique : il fonda son opinion sur une expérience assez curieuse, qui consistait à essayer l'action du gaz sur le clinquant : une feuille de clinquant qui s'enflamme dans un mélange de 1 partie de chlore et de 2 parties d'air, ne s'enflamme pas dans un mélange de 2 parties d'acide hypochlorique, de 2 et même de 3 parties de chlore ; cette feuille ne s'enflamme pas davantage dans le gaz résultant de l'action de l'acide hypochlorique sur le chlorate de potasse, et Davy en avait conclu, 1° que le chlore agit sur ClO^4 ; 2° qu'il en résulte une combinaison identique avec celle que fournit l'acide chlorhydrique au contact du chlorate. (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. I, p. 82, Note annexée au Mémoire de Davy.)

Dans tous les cas, M. Gay-Lussac paraît avoir compris le travail de Davy d'une manière différente, car, dans une Note déjà citée, il indique qu'il a obtenu vers la fin de l'opération, en décomposant le protoxyde de chlore dans son appareil à boules, un mélange de chlore et d'oxygène composés, sur 100 parties, de 32,5, 33,3, 33,9 d'oxygène. M. Gay-Lussac ajoute : « Il me paraît, d'après cela, hors » de doute que le gaz dont il est question est une véritable » combinaison de chlore et d'oxygène, et non un mélange

» de chlore et de deutoxyde de chlore, comme Davy l'avait » conjecturé. » (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. VIII, page 406.)

Cependant l'opinion de M. Gay-Lussac ne tarda pas à être attaquée : M. Dumas remarqua la singularité de la contraction qu'il fallait admettre pour faire concorder la densité du gaz avec la composition élémentaire, et M. Soubeiran, faisant agir le calomel sur le gaz obtenu, en sépara du chlore, et reconnut dans le gaz excédant la composition et les propriétés de l'acide hypochlorique. Il se crut autorisé à en conclure que le gaz analysé par M. Gay-Lussac était un mélange. Cette conclusion ne fut pourtant pas unanimement adoptée. M. Thenard fit observer qu'on pouvait concevoir la transformation du protoxyde de chlore en deutoxyde par la tendance qu'aurait l'eau à se combiner à celui-ci, et par celle qu'aurait le protochlorure à se combiner à une portion de chlore du protoxyde; M. Berzélius fit les mêmes réflexions et les mêmes réserves.

J'ai pensé que des expériences nouvelles ne seraient point inutiles pour arriver à une solution satisfaisante.

Après de nombreux essais qu'il serait trop long d'enregistrer ici, je me suis arrêté à l'action du froid comme moyen de séparation. En disposant à la sortie d'un ballon contenant le mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique une série de tubes en U, inégalement refroidis par des mélanges réfrigérants, on obtient dans le premier flacon, refroidi à o degré, de l'acide chlorhydrique; dans les deuxième et troisième tubes refroidis à — 18 degrés un liquide rouge qui, au premier aspect, se confond avec l'acide hypochlorique; à l'extrémité de l'appareil se recueille du chlore pur.

Le liquide rouge condensé se comporte avec l'eau et les bases comme le fait l'acide hypochlorique : c'est la même lenteur dans la réaction, la même production de chlorate et de chlorite.

Ma première conclusion fut celle de M. Soubeiran : je crus ce composé identique à l'acide hypochlorique ; mais ayant eu lieu plus tard d'examiner d'autres combinaisons de chlore et d'oxygène rouges liquides et assez analogues à l'acide hypochlorique, bien qu'ils fussent très-différents par leur composition, je repris l'examen de ce liquide rouge.

Je remarquai, 1° qu'il n'entre en ébullition qu'à + 32 degrés ; 2° qu'il détone à + 70 degrés ; 3° qu'il ne fournit point avec la potasse la même proportion de chlorate et de chlorite.

Voilà le résultat de trois opérations :

1°. Chlorure de potassium...	0,879 = Cl	0,418	
Chlorite de plomb.....	0,670 = Cl	0,133 × 3 =	399
2°. Chlorure de potassium....	0,463 = Cl	0,219	
Chlorite de plomb.....	0,350 = Cl	0,072 × 3 =	216
3°. Chlorure de potassium...	0,945 = Cl	0,448	
Chlorite de plomb.....	0,725 = Cl	0,149 × 3 =	0,447

Ces expériences tendent à établir qu'il se forme deux fois plus de chlorate dans la décomposition de ce liquide rouge que dans celle de ClO^4 ; qu'il faudrait par conséquent admettre ici une nouvelle combinaison de chlore et d'oxygène intermédiaire à l'acide chlorique et à l'acide hypochlorique, mais entièrement conforme dans ses propriétés à ce dernier.

On pourrait l'appeler acide chlorochlorique, par opposition à un autre acide que je désignerai plus loin sous le nom d'acide chloroperchlorique.

La composition brute de ce nouvel acide s'exprimerait par Cl^3O^{13} ; mais, en la traduisant par l'action des alcalis, on a

$$Cl^3O^{13} = 2ClO^4 + ClO^3.$$

On comprend sans peine que M. Soubeiran, en calculant la composition sur les volumes, n'ait pas soupçonné un autre composé que l'acide hypochlorique.

Acide chloreux ClO^3. — Les faits qui viennent d'être exposés sur la nature de l'acide hypochlorique et de l'acide

chlorochlorique rendaient bien probable l'existence d'une nouvelle combinaison de chlore et d'oxygène, dont la formule serait ClO^3. J'ai été assez heureux pour isoler cette dernière combinaison, pour découvrir plusieurs procédés simples qui permettent de la préparer abondamment; et, comme il arrive assez ordinairement dans les recherches chimiques, une fois ce composé nouveau bien déterminé, j'ai trouvé qu'il se formait dans les circonstances les plus nombreuses et en apparence les plus diverses.

Je résumerai bien simplement la fréquence de cette production, et en même temps je donnerai une idée générale très-nette de ce composé qu'il faut appeler, suivant moi, acide chloreux, en disant qu'il se forme toutes les fois qu'on désoxyde l'acide chlorique.

L'acide chloreux est la combinaison oxygénée du chlore la plus stable, en présence d'un agent de désoxydation quel qu'il soit, pourvu qu'on se maintienne dans les limites de température au delà desquelles cet acide ou ses composés se détruisent.

Les circonstances dans lesquelles l'acide chloreux se produit sont assez intéressantes pour que j'en expose quelques-unes avec détail; je donnerai ensuite avec soin le procédé de préparation auquel que je me suis arrêté, puis je ferai l'histoire de l'acide chloreux et des chlorites.

Production de l'acide chloreux. — J'ai fait connaître, dans un autre Mémoire, quelques-unes des propriétés oxydantes du chlorate de potasse dissous dans l'acide nitrique. Pour comprendre les phénomènes qui accompagnent cette oxydation, il convient d'exposer ce qui se passe, dans le cas le plus simple, lorsque l'acide nitrique pur agit sur le chlorate de potasse pur. L'acide nitrique, d'une densité de 1,405, parfaitement purifié, dissout le chlorate de potasse sans le colorer, tant qu'on ne dépasse pas la température de + 57 degrés; au delà de ce degré, on obtient les produits de la destruction de l'acide chlorique, c'est-à-dire de

l'acide perchlorique et de l'acide chloreux, qui lui-même est détruit, et fournit du chlore et de l'oxygène.

Si l'acide nitrique est quelque peu nitreux, il se colore aussitôt en jaune par l'addition du chlorate de potasse; c'est de l'acide chloreux qui se produit : la même coloration se manifeste encore si le chlorate de potasse contient du chlorure, ou bien si l'acide nitrique contient de l'acide chlorhydrique; ces trois derniers cas, différents par l'apparence, sont semblables dans leur résultat, parce qu'ils conduisent tous trois à une production d'acide nitreux, lequel ramène toujours l'acide chlorique à l'état d'acide chloreux.

Cette action générale de l'acide nitreux sur l'acide chlorique fait pressentir qu'un courant de deutoxyde d'azote, arrivant dans de l'acide nitrique qui tient en dissolution du chlorate de potasse, est très-propre à produire de l'acide chloreux; et c'est en effet ce que l'expérience réalise : on maintient l'acide nitrique à une température de + 40 degrés à + 45 degrés, le chlorate de potasse se dissout en assez forte proportion, et le deutoxyde d'azote, à mesure qu'il arrive, se transforme en acide nitrique aux dépens de l'acide chlorique qui passe à l'état d'acide chloreux; ce procédé conviendrait à la préparation de l'acide chloreux sans la complication de l'appareil.

On comprendra sans peine maintenant que la plupart des métaux et des substances organiques, en réagissant sur le mélange d'acide nitrique et de chlorate, conviennent à la production de l'acide chloreux. C'est une désoxydation et une réoxydation successives de l'acide nitrique; la réoxydation de ce dernier se fait aux dépens de l'acide chlorique. L'acide nitrique est un intermédiaire indispensable, qui transforme le deutoxyde d'azote en acide nitreux, lequel opère la décomposition de l'acide chlorique, amené lui-même par l'excès d'acide nitrique, sinon à l'état d'isolement, au moins à un état très-voisin.

Le deutoxyde d'azote seul n'agit ni sur le chlorate de

potasse, ni sur l'acide chlorique; l'acide nitreux, au contraire, amène immédiatement la décomposition de l'un et de l'autre.

Voici maintenant quelques détails sur l'action de plusieurs métaux et de quelques substances organiques à l'égard du mélange de chlorate pur et d'acide nitrique d'une densité de 1,405.

A + 18 degrés le zinc, qui s'attaquerait avec une violence extrême par l'acide nitrique seul, ne donne lieu qu'à un dégagement très-lent d'acide chloreux; si l'on a préalablement ajouté du chlorate de potasse, et qu'on élève la température à + 24 degrés, la réaction s'anime et l'acide chloreux se dégage en abondance. Il faut maintenir le tube dans un verre d'eau, afin que la température ne dépasse pas + 18 degrés ou + 24 degrés.

Si l'acide nitrique est affaibli de manière à donner avec le zinc du protoxyde d'azote, ce gaz est le seul qui se dégage : il ne se forme pas d'acide chloreux.

Le fer se comporte comme le zinc : il faut élever la température jusqu'à + 40 degrés pour obtenir un dégagement d'acide chloreux; il faut prendre le fer en morceaux assez épais.

Le plomb ne s'attaque qu'à une température très-voisine de celle où l'acide chloreux se détruit; il en résulte que l'action s'engage avec de fortes secousses à la suite desquelles on recueille du chlore et de l'oxygène mêlés d'un peu d'acide chloreux non décomposé.

L'étain disparaît complétement, sans aucun dégagement gazeux, si on s'oppose à l'élévation de la température, ce qui tient à l'action secondaire de l'acide chloreux sur l'étain. Mais si on laisse la température atteindre + 40 degrés à + 45 degrés, l'acide chloreux se produit assez abondamment. Le mercure se conserve très-bien dans tous les acides nitriques concentrés et affaiblis, du moment où l'on y ajoute du chlorate de potasse. On peut même arrêter subitement

la réaction la plus vive entre ce métal et l'acide, en y projetant ce sel.

Il en est de même du cuivre, de l'argent et du bismuth, lorsqu'on emploie ces métaux en fragments un peu volumineux; leur oxydation par l'acide nitrique s'interrompt au milieu de l'effervescence la plus vive, et se calme ou s'arrête complétement à l'aide d'un peu de chlorate de potasse.

L'antimoine, dont l'oxydation est si prompte par l'acide nitrique du moment où l'on élève la température, ne s'oxyde plus qu'avec une grande résistance dès qu'on ajoute du chlorate à l'acide.

Tous ces exemples, et les derniers surtout, nous démontrent que l'addition d'un principe oxydant vient paralyser les effets d'un autre principe d'oxydation, ce qui serait tout à fait contraire aux règles ordinaires de l'affinité, si l'on ne connaissait maintenant toute l'influence de l'acide nitreux dans l'oxydation de la plupart des métaux. L'acide chlorique détruit l'acide nitreux à mesure qu'il se produit; c'est de là que provient l'obstacle à l'oxydation; quant aux substances organiques, qui, à la faveur de l'acide nitrique et du chlorate de potasse, donnent naissance à l'acide chloreux, je me contenterai de les énumérer :

Le sucre, la gomme, l'amidon, la dextrine, la fibrine, l'albumine, le bois, le charbon de bois, la chair musculaire, les tissus animaux, la graisse, les acides gras, l'urée, les acides citrique et tartrique, les essences, les résines.

L'acide oxalique fournit avec l'acide chloreux une quantité très-notable d'acide hypochlorique : il se rapproche ainsi des acides minéraux énergiques, des acides hydrochlorique et sulfurique, qui, malgré la présence de l'acide nitrique, continuent de produire ClO^4.

L'acide acétique a un mode d'action tout spécial : il résiste à l'oxydation jusqu'à une température à laquelle l'acide chloreux cesse d'exister. Il fournit alors, avec une cha-

leur suffisante, un gaz très-abondant qui consiste en acide carbonique et en chlore.

L'alcool, au contraire, quand on met un grand excès d'acide et de chlorate de potasse, réagit avec une telle force qu'il s'enflamme et se projette avec violence.

Il est inutile, je crois, d'ajouter que tous les oxydes métalliques inférieurs peuvent encore donner lieu à une production d'acide chloreux.

Préparation de l'acide chloreux. — On obtient l'acide chloreux en introduisant dans un ballon d'une capacité de 3 à 400 centimètres cubes, qu'on remplit presque jusqu'au col, un mélange d'acide tartrique, de chlorate de potasse, d'acide nitrique du commerce, pesant $1^{gr},327$, et d'eau, dans les proportions suivantes :

Acide tartrique.....	1
Chlorate de potasse.....	4
Acide nitrique.....	6
Eau.....	8

On introduit d'abord l'acide tartrique et le chlorate de potasse, grossièrement mêlés, sans pulvérisation, et l'on verse ensuite l'acide nitrique et l'eau préalablement mélangés. On adapte le reste de l'appareil, et le gaz desséché sur du chlorure de calcium tombe dans des flacons secs, ou bien se rend dans un appareil de Woolf pour se dissoudre dans l'eau.

La réaction s'engage d'elle-même (à + 25 degrés) si l'on attend quelques instants; mais on peut sans crainte la commencer en mettant un seul charbon allumé sous le ballon de dégagement. On chauffe ensuite de manière à ne pas dépasser la température de + 45 degrés à + 50 degrés.

L'opération est terminée quand le mélange se décolore. Dans cette réaction, l'acide chloreux est mêlé d'acide carbonique.

Je l'indique néanmoins comme procédé de préparation, parce que le dégagement se fait avec une facilité remarqua-

ble, et parce que l'acide chloreux ainsi obtenu suffit à presque toutes les expériences qu'on peut tenter sur lui.

Il se fait quelquefois des secousses dans l'appareil, mais elles ne prennent jamais le caractère des explosions violentes qui rendent, par exemple, si dangereuses les recherches qu'on tente sur l'acide hypochlorique.

Quand on veut obtenir l'acide chloreux exempt d'acide carbonique, il faut remplacer l'acide tartrique par l'acide arsénieux ; mais alors les proportions sont différentes : il convient de prendre : acide arsénieux, 15 ; chlorate de potasse, 20 ; on les pulvérise finement ensemble, on en fait une pâte liquide avec de l'eau, et on ajoute un mélange de : acide nitrique, 60 ; eau, 20. Le tout est introduit dans un ballon de même capacité que le précédent et rempli de même jusqu'au col ; on chauffe avec la même précaution, et mieux au bain-marie.

L'acide nitrique doit être pur, exempt de tout mélange d'acide hydrochlorique ou sulfurique ; autrement il faudrait maintenir le ballon dans de l'eau froide durant plusieurs heures. Il se produit alors de l'acide hypochlorique qui imprime de fortes secousses au ballon sans le rompre jamais ; mais après ces quelques heures d'attente, on peut ajuster le ballon, et pousser l'opération comme avec de l'acide nitrique pur.

Lorsqu'on suit rigoureusement les précautions qui viennent d'être indiquées, l'opération marche d'une manière très-simple, comme peut le faire un dégagement de chlore ou d'acide carbonique. Il faut se prémunir toutefois contre des secousses qui peuvent amener la rupture d'un flacon de l'appareil de Woolf sans projection violente néanmoins : cet accident n'est arrivé que deux fois, en deux mois et demi de recherches durant lesquels un appareil et quelquefois plusieurs appareils de dégagement ont fonctionné chaque jour, du matin au soir. On prévient toute chance d'accident en recouvrant l'appareil d'un linge plié en

double, qui a en outre l'avantage de préserver le gaz de l'action très-prompte de la lumière.

J'ajoute qu'il faut observer fidèlement les proportions qui ont été indiquées: elles n'ont été fixées qu'à la suite de tâtonnements très-nombreux, par lesquels on ne passe pas sans quelque danger.

Propriétés de l'acide chloreux. — L'acide chloreux est un gaz d'un jaune verdâtre assez foncé. Son odeur irrite fortement la gorge et les poumons: elle se confond avec celle de l'acide hypochlorique. Il décolore le papier de tournesol et le sulfate d'indigo. Il ne se liquéfie point par l'action d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Des gouttelettes de liquide condensé que j'ai obtenues dans deux opérations étaient dues à un peu d'acide hypochlorique qui accompagne toujours le gaz, dans les procédés qui ont été indiqués, mais qui ne se produit plus lorsqu'on décompose un chlorite par un acide.

La solution aqueuse a une saveur caustique: elle est verte quand le gaz est en petite quantité, elle est d'un jaune d'or très-foncé quand l'eau a pris cinq à six fois son volume de gaz, ce qui paraît être la limite de sa solubilité; à + 20 degrés cette solution tache, au bout de quelques instants, la peau en jaune.

Quelques bulles de gaz suffisent pour colorer un litre d'eau; c'est un pouvoir tinctorial qui ne peut être comparé qu'à celui des chromates solubles.

Il a été impossible d'analyser ce gaz par l'appareil à boules que M. Gay-Lussac a si heureusement appliqué à l'analyse de l'acide hypochlorique ClO^4.

Dans cet appareil, l'acide chloreux se transforme en chlore, oxygène et acide perchlorique; ce dernier résiste ensuite à la chaleur d'un tube de verre chauffé au rouge dans une longueur de 40 centimètres.

Mais le dosage des éléments se fait sans peine à l'aide d'un petit tube de verre rempli de cuivre métallique, et

pesé d'avance. Le gaz bien desséché arrive dans le tube, qui doit être chauffé dans une étendue de 7 à 8 centimètres.

La moyenne de trois analyses a donné 60,15 pour 100 de chlore.

Le calcul donne 59,65 pour 100, en supposant le gaz composé de 1 équivalent de chlore et de 3 équivalents d'oxygène.

Le gaz parfaitement desséché possède une densité de 2,646, moyenne de deux expériences tout à fait concordantes.

Cette densité fait supposer une condensation de 2 volumes de chlore et de 3 volumes d'oxygène, en 3 volumes d'acide gazeux.

Les transformations spontanées de l'acide chloreux seront exposées dans un chapitre à part.

L'acide chloreux à l'état de gaz détone au contact de la plupart des métalloïdes, du soufre, du sélénium, du tellure, du phosphore et de l'arsenic; l'iode l'absorbe et donne un mélange de chlorure d'iode et d'acide iodique: ce dernier, d'une blancheur éclatante et nacrée, n'a jamais pu cristalliser, bien qu'ayant été redissous et abandonné plusieurs fois à une évaporation lente au-dessus de l'acide sulfurique.

Le brome est sans action; les métaux sont inertes, à l'égard du gaz. Ainsi le cuivre, le plomb, l'étain, l'antimoine, l'argent, le zinc et le fer réduits en limaille fine, restent une heure et plus dans son atmosphère, sans altération. Le mercure fait exception: il absorbe le gaz, à la température ordinaire, sans laisser de résidu.

La baryte et la chaux caustique n'absorbent le gaz chloreux qu'avec une lenteur extrême.

L'oxyde d'argent produit immédiatement la décomposition du gaz.

L'oxyde de plomb et le protoxyde de cuivre et de mercure n'agissent pas immédiatement.

L'acide chloreux en solution dans l'eau donne avec les

métaux des résultats très-divers entre eux : ainsi le mercure donne des oxydochlorures, le cuivre un mélange de chlorate et de chlorure. Le zinc et le plomb donnent d'abord des chlorures et des chlorites; mais si l'acide chloreux est en excès, comme il se transforme en acide chlorique, celui-ci décompose le chlorite et l'on ne trouve plus finalement que du chlorate et du chlorure.

L'antimoine n'est point attaqué, si prolongé que soit le contact : il se place, sous ce rapport, à côté de l'or et du platine, et après plusieurs métaux sur lesquels il l'emporte constamment par son affinité générale.

Les oxydes des métaux appartenant aux quatre dernières sections ne forment pas de chlorite au contact de l'acide chloreux dissous; ils donnent tantôt des oxydochlorures, lorsqu'on part d'oxydes inférieurs, tantôt des mélanges de chlorures et de chlorates.

La potasse, la soude et la baryte ne demandent pas moins d'une heure pour se combiner à l'acide dissous : elles constituent alors des sels bien définis, à l'aide desquels on peut obtenir tous les chlorites dont l'étude sera faite plus loin.

L'acide chloreux dissous est sans action sur les dissolutions salines des métaux terreux et alcalins : il en est de même des sels de zinc, du protochlorure et du bichlorure de mercure.

Le protochlorure d'étain passe à l'état de bisel; le nitrate et le chlorure de manganèse se peroxydent, mais avec lenteur; il en est de même de l'acétate de plomb : l'acétate basique donne très-promptement du peroxyde.

Les protosels de fer passent tout de suite à l'état de persels.

Les sels de cuivre, nitrate, acétate, sulfate et chlorure deviennent verts, sans autre réaction apparente.

La réaction est nulle à l'égard des sels d'or et de platine.

Chlorite de potasse.—Lorsqu'on fait agir l'acide chloreux en solution sur la potasse caustique, si l'acide est en grand

excès, la liqueur devient d'une couleur rouge assez intense; si l'on concentre dans cet état, l'acide chloreux en excès se dégage et il reste du chlorite neutre de potasse. Il semble donc qu'il se forme d'abord du bichlorite de potasse: la couleur rouge disparaît par l'évaporation. Si l'on ajoute l'acide chloreux peu à peu dans la potasse en excès, il faut une heure entière pour que l'acide constitue réellement un chlorite. Bien que la liqueur se décolore presque immédiatement, on trouve par l'examen des réactions qu'il ne s'est point encore formé de chlorite de potasse. Ainsi le nitrate de plomb, au lieu de fournir un précipité de chlorite, donne naissance à un précipité d'un blanc jaunâtre qui brunit très-vite et se trouve converti en peroxyde.

Lorsque l'acide a été maintenu en excès, ou bien lorsqu'on en a fait plusieurs additions successives jusqu'à ce que la liqueur demeure légèrement colorée, on a dans la liqueur du chlorite de potasse qui se décompose toujours partiellement par l'évaporation en chlorate et en chlorure :

$$3\,ClO^4, KO = ClK + 2\,ClO^5, KO.$$

La conversion en chlorate est complète lorsqu'on évapore lentement dans le vide, ou bien au-dessus de l'acide sulfurique; mais si l'on évapore rapidement à feu nu, jusqu'à dessiccation complète, il ne se forme qu'une petite quantité de chlorure; à + 160 degrés, le chlorite desséché se convertit en chlorate et chlorure; il prend au moment de cette transformation une coloration d'un jaune verdâtre très-prononcé. Le chlorite de potasse est déliquescent.

L'analyse du chlorite de potasse n'a point été faite, mais les chlorites peu solubles qu'il donne par double décomposition ont été analysés.

Chlorite de soude. — Il offre les mêmes particularités que le chlorite de potasse; seulement il résiste à une température plus élevée: il n'est entièrement décomposé qu'à + 250 degrés. Il se colore de même au moment de sa décomposition, et fond un peu avant. Il est déliquescent.

Chlorite de baryte. — La baryte caustique se combine très-bien à l'acide chloreux et donne un sel très-soluble.

La combinaison s'opère avec beaucoup de lenteur ; on obtient ce chlorite presque entièrement exempt de chlorure en l'évaporant rapidement jusqu'à pellicule et en le portant ensuite dans le vide. Si l'évaporation se faisait avec lenteur, on obtiendrait d'abord des cristaux de chlorate, mais les eaux-mères laisseraient ensuite déposer une grande quantité de chlorite indécomposé.

Le chlorite de baryte se détruit à + 235 degrés.

L'analyse du chlorite de baryte a été faite par sa conversion en sulfate, à l'aide de l'acide sulfurique affaibli.

ClO^3, BaO donnent....	85,82 de sulfate pour 100.
Première expérience....	85,07
Deuxième expérience....	85,26

Chlorite de strontiane. — Le chlorite de strontiane s'obtient comme le chlorite de baryte ; il se décompose moins facilement que lui par l'évaporation lente, et résiste non moins bien à une évaporation rapide ; il est déliquescent. Il se décompose à + 208° en chlorate et en chlorure.

Son analyse par l'acide sulfurique a donné :

ClO^3, SrO donne.....	82,65 pour 100 par le calcul.
Première expérience....	82,34
Deuxième expérience....	82,09

Les carbonates de potasse, soude, baryte, strontiane et chaux résistent à l'acide chloreux.

Chlorite de plomb. — Lorsqu'on a saturé l'acide chloreux produit, à l'aide de l'acide tartrique, du chlorate de potasse et de l'acide nitrique, par la potasse caustique, la liqueur retient une quantité notable de carbonate de potasse provenant de l'acide carbonique dégagé en même temps que l'acide chloreux ; on peut précipiter ce carbonate à l'aide de la baryte, ou même saturer immédiatement l'acide chloreux dissous par la baryte caustique ; on obtient alors une séparation du carbonate de baryte qui se précipite et

une dissolution de chlorite de baryte. Si l'on ajoute alors à ce dernier sel une solution de nitrate de plomb bien neutre, il se fait un dépôt abondant de paillettes d'un beau jaune de soufre : c'est du chlorite de plomb qui se précipite. Il convient : 1° d'avoir un chlorite de baryte avec grand excès d'acide chloreux ; 2° de ne point ajouter un excès de nitrate de plomb qui rendrait le chlorite légèrement soluble.

Le chlorite de plomb précipité est ensuite recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée.

Deux litres d'une solution saturée d'acide chloreux obtenu à l'aide de l'acide tartrique donnent ainsi jusqu'à 60 et 70 grammes de chlorite très-pur.

Le chlorite de plomb a été analysé, comme les précédents, par la conversion en sulfate.

Le calcul donne.....	88,70 pour 100 de sulfate.
Première expérience.....	86,77
Deuxième expérience.....	88,56
Troisième expérience.....	88,75
Quatrième expérience, chlorite provenant de ClO^4.....	88,80
Cinquième expérience, Chlorite provenant de $2ClO^4$, ClO^8.....	88,91

Le chlorite de plomb se détruit à + 126° avec une sorte d'explosion. Lorsqu'on le traite par l'hydrogène sulfuré, il noircit d'abord, mais presque aussitôt le sulfure de plomb devient blanc par sa conversion en sulfate.

Le chlorite de plomb offre quelque résistance à l'action décomposante des acides ; cependant l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau en dégage très-bien l'acide chloreux, surtout à l'aide d'une température de + 40 à 50 degrés. Ce procédé doit même obtenir la préférence sur tous ceux qui ont été indiqués, pour obtenir ClO^8 parfaitement pur ; on dispose un appareil de Woolf de petite dimension, on fait une pâte avec le chlorite et l'acide, on introduit cette pâte dans le ballon, puis, à l'aide d'un tube en S, on fait plus tard de nouvelles additions d'acide sulfurique ; il ne reste dans le ballon que du sulfate de plomb et un peu

d'acide chloreux qui est retenu très-fortement par l'acide sulfurique et qu'on ne peut chasser sans l'emploi d'une chaleur suffisante pour le décomposer. Il ne se produit ni acide chlorique ni acide perchlorique, le gaz est pur comme l'acide carbonique d'un carbonate.

Chlorite d'argent.—Le chlorite d'argent s'obtient, comme le chlorite de plomb, par double décomposition d'un chlorite alcalin et d'un nitrate d'argent; mais le chlorite alcalin, au lieu d'être avec excès d'acide, doit être avec excès de base : autrement l'acide chloreux, qui agit sur tous les sels d'argent solubles en formant du chlorate et du chlorure, amène ici la même décomposition ; mais celle-ci, au lieu d'être limitée, gagne incessamment. L'acide chloreux en excès forme de l'acide chlorique, celui-ci dégage de l'acide chloreux qui engendre une nouvelle quantité de chlorate et de chlorure ; de proche en proche la décomposition est complète.

En employant un excès d'alcali, le chlorite d'argent qui se précipite est mêlé à de l'oxyde d'argent ; mais comme le chlorite d'argent est soluble dans l'eau bouillante, on fait bouillir le précipité, on filtre, et par le refroidissement on obtient des paillettes jaunes très-abondantes de chlorite pur.

Le chlorite d'argent bien neutre ne se détruit point par l'ébullition ; lorsqu'on le dessèche à + 105 degrés, il fait explosion : mêlé à de la fleur de soufre et agité avec une baguette de verre, il produit l'inflammation du soufre, le chlorite de plomb produit aussi le même phénomène.

Le chlorite d'argent a été analysé par la conversion en chlorure, à l'aide de l'acide hydrochlorique affaibli ; l'acide chlorhydrique concentré produit une véritable explosion.

Le calcul donne.....	81,77 pour 100 de chlorure d'argent.
La première expérience a donné....	81,42
La deuxième expérience a donné...	81,40

J'ai cherché inutilement à produire le chlorite de bioxyde de mercure.

Le chlorite de potasse agit sur le bichlorure dissous

comme le fait la potasse pure, et il se dégage de l'acide chloreux. Le chlorite d'argent donne aussi du chlorure, de l'acide chloreux et du bioxyde de mercure, puis l'acide chloreux réagit sur le chlorite en excès et donne naissance à du chlorate.

Les sels de manganèse donnent du peroxyde au contact d'un chlorite alcalin ; les sels de fer en font autant. Les sels de cuivre deviennent verts : le chlorure de cuivre au contact du chlorite d'argent devient vert et forme un dépôt de chlorure d'argent ; mais il laisse dégager incessamment de l'acide chloreux.

On produirait sans doute facilement les chlorites de chaux, de zinc et de manganèse ; mais je n'ai pas cru devoir pousser plus loin l'étude de ces sels.

Les chlorites sont assez difficiles à distinguer d'un mélange de chlorate et de chlorure qui, sous l'influence d'un acide énergique, donne en effet un mélange de chlore et d'acide chlorochlorique : or ce dernier acide se confond par presque toutes ses propriétés avec l'acide chloreux. Mais en employant de l'acide sulfurique étendu de huit à dix fois son poids d'eau, on n'agit pas sur un mélange de chlorate et de chlorure, tandis qu'on décompose toujours un chlorite : il se dégage de l'acide chloreux pur.

L'acide hypochlorique se distingue de l'acide chloreux par la production de chlorate au contact des bases.

L'acide chlorochlorique se distingue par la proportion de chlorate qui est double, et la proportion de chlorite qui est moindre. Les solutions de ces trois combinaisons n'offrent aucun autre caractère distinctif que celui de l'analyse ; mais si l'on vient à dégager le gaz, l'explosion violente des acides hypochlorique et chlorochlorique, ainsi que leur dissociation complète en leurs éléments, chlore et oxygène, les distinguent de l'acide chloreux, qui dans les mêmes circonstances ne se décompose qu'avec une faible secousse et donne

ujours naissance à de l'acide perchlorique.

Quant à ces trois combinaisons, acides chloreux, hypochlorique et chlorochlorique, ils se distinguent du chlore et de l'acide hypochloreux, 1° par leur odeur et leur couleur ; 2° par leur pouvoir décolorant qui persiste en présence d'une solution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique, et continue d'agir sur le sulfate d'indigo, quelle que soit l'addition d'acide arsénieux.

Action de la lumière sur les combinaisons oxygénées du chlore. — Lorsqu'on dissout dans l'eau les acides chloreux, hypochlorique et chlorochlorique, et qu'on les expose à l'action directe de la lumière solaire, ces acides se convertissent, en quelques heures, en acide chlorique avec dégagement d'une petite quantité de chlore et d'oxygène.

Lorsque ces solutions sont exposées à la lumière diffuse, elles éprouvent le même mode de transformation, mais avec une lenteur telle, qu'il faut plusieurs mois pour l'accomplir.

Mais lorsque ces mêmes acides sont enfermés dans des flacons parfaitement secs et exposés à la lumière solaire, ils se transforment en acide perchlorique, chlore et oxygène. L'acide perchlorique se dépose sur les parois du flacon en cristaux bien distincts. Cette transformation est surtout facile à observer sur l'acide chloreux, qu'on prépare en grande quantité sans courir aucun risque d'explosions violentes.

La même transformation se produit encore à la lumière diffuse, quoique plus lentement; mais si on modifie l'action de la lumière en introduisant le flacon rempli d'acide chloreux à l'état de gaz parfaitement sec, dans une cloche renversée pleine d'eau que l'on refroidit sans cesse de manière que la température de l'eau ne dépasse pas + 20 degrés, au lieu d'acide perchlorique on obtient un liquide d'un brun rougeâtre qui ruisselle sur les parois du flacon et se rassemble à la partie inférieure.

Ce liquide qui, au bout de quelques jours, se convertit en acide perchlorique, même dans une armoire obscure,

est un composé particulier de chlore et d'oxygène. La chaleur ne le fait point détoner, mais le décompose; sa formation démontre qu'il aurait un point d'ébullition plus élevé que l'acide hypochlorique et même que l'acide chlorochlorique.

Au contact de l'air humide il répand des vapeurs si abondantes, qu'il suffit de quelques gouttes pour rendre nébuleuse toute une salle fraîchement arrosée.

La composition de ce produit est représentée par 2 équivalents d'acide perchlorique et 1 équivalent d'acide chloreux; et, en effet, au contact d'une solution de potasse, il se dédouble un perchlorate et un chlorite de potasse

$$2ClO^7 + ClO^3.$$

Cette décomposition fournit un moyen d'analyse très-simple.

Un flacon de 2 litres est rempli de gaz chloreux bien desséché; le flacon est plongé dans l'eau, de manière à recevoir l'impression des rayons solaires (les rayons solaires du matin agissent beaucoup plus efficacement que ceux de l'après-midi). On évite avec soin l'échauffement de l'eau, puis, lorsqu'une quantité un peu considérable de liquide rouge s'est formée, le flacon est porté dans un mélange réfrigérant de glace et de sel marin. Le liquide rouge n'est point solidifié par le froid, mais il perd de sa tension; on fait arriver ensuite dans le flacon refroidi de l'air sec privé d'acide carbonique, puis on sature peu à peu le liquide rouge, que je nommerai acide chloroperchlorique. L'addition de potasse est continuée avec ménagement jusqu'à ce que la liqueur demeure alcaline et cesse d'être décolorante.

Il se forme du perchlorate et du chlorite de potasse; mais ce dernier sel est soluble dans l'alcool à 38 degrés, tandis que le perchlorate est insoluble; on rassemble alors les sels formés à l'aide de l'alcool, puis on sépare le produit soluble, le chlorite, du produit insoluble, le perchlorate, et l'on calcine de chaque côté dans un creuset de platine. Il

est bon d'ajouter de l'acide chlorhydrique au chlorite.

J'ai trouvé ainsi, dans trois expériences, la quantité de chlorure fournie par le perchlorate double de la quantité fournie par le chlorite.

Lorsque l'influence de la lumière est trop prolongée, l'acide chloroperchlorique disparaît et se remplace par de l'acide perchlorique.

L'acide hypochlorique éprouve la même transformation, mais après une exposition plus longue à l'action de la lumière.

Pour fermer plus exactement les flacons, on peut employer du suif et en graisser les bouchons; mais il faut avoir bien soin de ne point laisser des bouchons ainsi graissés au contact de l'acide chloroperchlorique; ce dernier réagit en effet sur le suif, donne naissance à un corps noir explosible, qui brise le flacon en éclats lorsqu'on vient à l'ouvrir. Lorsqu'on s'est aperçu de la formation de ce corps noir, il faut plonger le col du flacon dans de l'eau bouillante et s'éloigner : il arrive quelquefois que le flacon éclate, mais le plus ordinairement le bouchon se détache et le corps noir se détruit.

Les propriétés curieuses de l'acide chloroperchlorique m'ont permis de comprendre la nature d'un phénomène très-intéressant que j'ai observé d'abord pour une solution aqueuse d'acide chloreux, mais qui se présente également avec la solution des acides hypochlorique et chlorochlorique; ce phénomène est le suivant : si l'on prend un ballon d'une capacité de 8 à 10 litres, qu'on y verse un peu d'eau et qu'on l'agite de manière à saturer l'air intérieur d'humidité; si l'on introduit ensuite quelques grammes d'une solution aqueuse d'acide chloreux tenant tout au plus son volume de gaz en dissolution, on voit presque aussitôt partir du fond du ballon des vapeurs blanches très-denses qui s'élèvent insensiblement, remplissent toute la capacité du vase et finissent même par déborder; on obtient ainsi, à l'aide

de quelques bulles d'un gaz étranger disséminé dans un réservoir relativement immense, l'image d'un brouillard épais, et pourtant le gaz, au moment de son introduction, est déjà saturé d'humidité.

Ce phénomène dure une demi-heure environ; il s'accomplit dans une atmosphère d'hydrogène, d'acide carbonique ou d'oxygène, aussi bien que dans l'air ordinaire.

L'acide perchlorique solide répand bien quelques fumées à l'air; mais il serait tout à fait insuffisant pour expliquer cet état nébuleux. La cause en réside certainement dans l'acide chloroperchlorique, qui n'est ici qu'un corps de transition, mais qui se produit peu à peu et entretient la durée du phénomène.

Ce fait démontre en outre l'influence physique que peut exercer une quantité de matière infiniment petite, ainsi que l'intervention active de certains produits qui n'ont eux-mêmes qu'une existence inappréciable dans la durée et souvent insaisissable.

L'acide chlorique, à la température ordinaire, se transforme. aussi bien que les acides précédents, en acide perchlorique.

Cette transformation a été complète dans l'espace de deux mois, pour une cinquantaine de grammes d'acide très-concentré, tenu sous une cloche de verre, au-dessus de l'acide sulfurique concentré. La cloche se recouvrit à plusieurs reprises de cristaux blancs très-fins d'acide perchlorique.

Décomposition du perchlorate et du chlorate de potasse par la chaleur. — Dœbereiner avait pensé qu'il se formait une combinaison particulière dans la décomposition du perchlorate de potasse; lorsque je découvris les chlorites et leur stabilité particulière en présence des agents les plus désoxydants, je crus que le perchlorate passait à l'état de chlorite en se détruisant, et je fus d'abord confirmé dans cette pensée en retrouvant du gaz chloreux dans le perchlorate de potasse fondu et traité ensuite par l'acide sul-

furique; mais, ayant étudié plus tard avec soin la température à laquelle se décomposaient les principaux chlorites, je reconnus que cette température était bien inférieure à celle où les chlorates eux-mêmes se décomposent. J'examinai donc de nouveau le produit de la fusion du perchlorate de potasse qui a éprouvé un commencement de décomposition, et je ne tardai pas à y constater la reproduction du chlorate de potasse, que j'en séparai à l'état de cristaux qui furent colorés en rouge par l'acide sulfurique. Je crois inutile d'ajouter que le perchlorate avait été essayé et préparé avec une attention particulière.

L'acide chloreux que j'avais cru obtenir par l'acide sulfurique était dû à la présence du chlorure, dont l'acide, réagissant ensuite sur l'acide chlorique, donne naissance à l'acide chlorochlorique.

Ainsi le perchlorate de potasse, avant de se détruire entièrement, repasse par la constitution du chlorate.

Cette expérience me fit soupçonner qu'on avait porté trop loin la quantité d'oxygène qu'il fallait séparer du chlorate pour en retirer la plus grande quantité possible de perchlorate. Les signes que Sérullas avait donnés devenaient infidèles, puisque le perchlorate s'accompagnait de chlorate jusqu'à sa destruction complète.

J'ai trouvé qu'on pouvait retirer jusqu'à 50 et 53 pour 100 de perchlorate au lieu de 44 indiqués par Sérullas et de 45 indiqués par M. Liebig.

Il suffit de retirer 9 litres et demi d'oxygène de 100 grammes de chlorate au lieu de 13 litres.

En considérant le chlorate de potasse comme formé d'une combinaison de perchlorate et de chlorite, $2ClO^5,KO=ClO^7KO+ClO^3,KO$, et en supposant que le chlorite seul se détruit par la première application de la chaleur, on devait obtenir 56 pour 100 de perchlorate; la quantité que l'expérience a fournie est très-voisine de ce résultat.

Constitution des combinaisons oxygénées du chlore. — En résumant les combinaisons qui viennent d'être examinées et en donnant à leur formule l'expression la plus simple, on a la série suivante :

$Cl\ O^3$ acide chloreux,
$Cl\ O^4$ acide hypochlorique,
Cl^3O^{13} acide chlorochlorique,
$Cl\ O^5$ acide chlorique,
Cl^3O^{17} acide chloroperchlorique,
$Cl\ O^7$ acide perchlorique.

Mais on s'aperçoit du premier coup d'œil que si quelques-unes de ces combinaisons rentrent sans peine dans la loi ordinaire des proportions chimiques, deux d'entre elles s'en écartent sensiblement. Cl^3O^{13} et Cl^3O^{17} constituent des relations numériques toutes nouvelles qu'on ne doit point installer au milieu des nombres si simples de la chimie minérale sans un mûr examen. Ce rapport entre le chlore et l'oxygène présente en outre l'inconvénient d'éloigner de l'esprit les réactions très-nettes qui appartiennent à ces combinaisons et qui les rapprochent des autres combinaisons du chlore et de l'oxygène.

J'ai dû chercher à faire disparaître ces anomalies ; j'en ai trouvé le moyen dans les réactions mêmes de ces nouveaux acides. Les principes qui m'ont guidé paraissent applicables non-seulement aux combinaisons oxygénées du chlore, mais encore aux combinaisons de l'oxygène avec les principaux métalloïdes. Ces principes introduisent une telle simplicité de classification, que les combinaisons du chlore avec l'oxygène, en se multipliant, sont revenues pour ainsi dire à l'unité de composition. Il en est de même des combinaisons de l'azote et de celles du soufre, dont le nombre s'accroît chaque jour et dont la nomenclature échappera bientôt à la mémoire la plus heureuse.

Un premier point qu'il est facile d'établir, c'est qu'en appliquant aux combinaisons oxygénées du chlore le principe développé par Proust au sujet des oxydes complexes,

oxydes appelés salins par M. Dumas, en représentant toutes ces combinaisons par l'union de l'acide le moins oxygéné ClO^3 avec l'acide le plus oxygéné ClO^7, on a la série suivante :

ClO^3 acide chloreux,
ClO^7 acide perchlorique,
$ClO^3 + ClO^7 = 2ClO^5$ acide chlorique,
$2ClO^3 + ClO^7 = Cl^2O^{13}$ acide chlorochlorique,
$3ClO^3 + ClO^7 = 4ClO^4$ acide hypochlorique,
$ClO^3 + 2ClO^7 = Cl^2O^{17}$ acide chloroperchlorique.

Il faut remarquer que cette manière de formuler les acides du chlore est en rapport avec leurs principales réactions et en rappelle tout de suite les propriétés.

La production du perchlorate de potasse était jusqu'ici un fait sans explication : il se produit en effet aux dépens du chlorate, sous l'influence de la chaleur ou de l'électricité, au contact des acides énergiques tels que l'acide sulfurique, en un mot dans les circonstances les moins propres à provoquer la suroxydation du chlore. Cette production de perchlorate devient un fait ordinaire de dissociation.

Sans prétendre à fixer l'arrangement intime des éléments qui constituent les corps composés, il faut toujours bien y reconnaître certaines prédispositions qui établissent des relations générales entre des corps très-nombreux et très-divers. L'ignorance de ces prédispositions obscurcit toutes les réactions et jette dans un véritable chaos toutes les combinaisons chimiques.

Le dédoublement des acides chlorochlorique, chloroperchlorique et hypochlorique est également en rapport avec les réactions très-remarquables de ces combinaisons, soit au contact des acides, soit au contact des bases.

Dans toutes ces combinaisons l'acide chloreux et l'acide perchlorique, libres ou combinés, sont les deux termes d'où partent les autres acides ou bien auxquels ils aboutissent.

Mais il est possible d'apporter une simplification plus

grande encore en faisant intervenir ici l'influence des groupements dont M. Regnault a fait connaître le principe dans les recherches sur les éthers.

M. Regnault a donné la démonstration la plus complète de la persistance du même nombre moléculaire, et des modifications qu'il peut éprouver par l'introduction d'éléments de nature variable. La découverte qu'il a faite de l'acide chlorosulfurique SO^2Cl, celle de l'acide iodosulfurique SO^2I qu'on a faite plus tard, ont également démontré que les groupements minéraux persistent de même, se modifient de même. Enfin, dans l'interprétation que M. Regnault a donnée de l'acétal et du méthylal, on a pu concevoir comment deux ou trois molécules du même groupement, les unes modifiées par l'oxydation, les autres intactes, demeuraient unies et offraient, avec une apparence assez complexe, une constitution facile à comprendre.

Tous ces faits trouvent leur application dans les combinaisons oxygénées du chlore, ils y introduisent leur caractère de simplicité et de haute généralisation. Ainsi, en deux mots: l'acide perchlorique, groupement unique du chlore et d'oxygène, se modifie par l'introduction de 1 équivalent de chlore à la place de 1 équivalent d'oxygène; on obtient alors l'acide chloreux, $ClO^6Cl = 2ClO^3$, et toute la série des combinaisons de chlore avec l'oxygène s'exprime par l'union de plusieurs molécules d'acide perchlorique dont les unes sont modifiées par la présence du chlore remplaçant l'oxygène, tandis que les autres demeurent intactes.

Les molécules complexes se dédoublent dans leurs réactions, les molécules simples se modifient et s'unissent entre elles: telle est l'histoire exacte et sommaire de toutes ces combinaisons du chlore et de l'oxygène.

Si l'on cherche à faire l'application de ces principes aux acides de l'azote et du soufre, on obtient SO^3, acide sulfurique, combinaison primitive.

En remplaçant 1 équivalent d'oxygène par 1 équivalent

de soufre, SO^3S, acide hyposulfureux; puis par l'union de ces deux acides :

$SO^3 + SO^3S = S^2O^5$ acide de M. Langlois,
$2SO^3 + 7SO^3S = 4S^4O^5$ acide de MM. Fordos et Gélis,
$2SO^3 + SO^3S = 4S\,O^3$ acide sulfureux,
$6SO^3 + SO^3S = 4S^2O^5$ acide hyposulfurique,
SO^3Cl acide chlorosulfurique,
SO^3I acide iodosulfurique,
$SO^3 + SO^3Cl$ acide chlorobisulfurique de M. H. Rose.

L'acide nitrique AzO^5 est la combinaison primitive des acides de l'azote; mais pour y remplacer l'oxygène par l'azote, il faut restituer à ce dernier une valeur d'équivalent qui l'égale à 3 équivalents d'oxygène $Az = O^3$; on a ainsi la série suivante :

AzO^5 acide azotique,
$AzO^3, Az = 2AzO$ protoxyde d'azote,
$AzO^5 + AzO = 2AzO^3$ acide azoteux,
$AzO^5 + 3AzO = 4AzO^3$ deutoxyde d'azote,
$3AzO^5 + AzO = 4AzO^4$ acide hypoazotique.

Si ces principes sont fondés, il faut s'attendre à découvrir encore plusieurs combinaisons nouvelles du soufre, du chlore ou de l'azote, avec l'oxygène; il faut s'attendre aussi à faire entrer d'autres métalloïdes dans l'acide perchlorique et dans l'acide azotique.

Ces principes auraient alors l'avantage de classer les faits déjà très-nombreux qui existent et de tenir une place toute prête aux acquisitions nouvelles qui, dans la disposition actuelle des classifications chimiques, sembleraient propres à introduire l'encombrement.

Sur la distribution, la valeur et la législation des eaux dans l'ancienne Rome;

PAR M. DUREAU DE LA MALLE.

Les aquéducs, bien que leur construction fût assez coûteuse, étaient néanmoins une dépense productive. Ceux de

la capitale de l'empire subsistent encore en partie, et leurs débris, leurs arcades, qui rayonnent dans tous les sens à travers la campagne de Rome, frappent d'étonnement par leur nombre et leur hauteur (1). Mais l'eau qu'ils amenaient à Rome était chèrement vendue à ses riches et voluptueux habitants; on la frappa d'un impôt nommé *vectigal ex aquæductibus*, ou bien *vectigal formæ* (2). Les maisons des particuliers, et même les bains publics, payaient à l'État, dit Vitruve (VIII, VI, 3, édition Schneider), une redevance annuelle pour l'usage de l'eau.

Les seuls jardins et les villas placés près des conduits, des châteaux d'eau, des bassins et des fontaines, payaient au trésor 250 000 sesterces (67 500 francs) (3). Celui qui prenait plus d'eau qu'il ne lui en avait été concédé, payait une amende d'une livre d'or pour la valeur en eau d'une obole (4).

Le chiffre total de la dépense et de la recette des conduites d'eau nous manque. On pourrait le déduire si nous avions le prix du pouce d'eau et la dimension moyenne des conduits. On voit seulement que pour les villes et l'administration centrale, c'était un produit plutôt qu'une dépense. Le grand nombre d'aquéducs semés autour de Rome me ferait croire que, de même que l'industrie privée a construit plusieurs ponts autour de Paris, de même plusieurs dérivations d'eau furent opérées à Rome par des spéculations particulières. J'en trouve la preuve dans une ancienne in-

(1) *Voyez* Frontin, *De aquæductibus;* Fabretti, *De aquæductibus;* Montfaucon, *Antiquité expliquée,* t. IV, p. 2, liv. I, ch. 9; et dans mon *Économie politique des Romains,* t. II, p. 475, les chapitres *des impôts sur les aquéducs et les prises d'eau*, où j'ai traité assez complétement la matière et cité les autorités, les témoignages que je m'abstiens de reproduire ici.

(2) Des tuyaux, *formæ,* par lesquels se distribuaient l'eau réunie dans des bassins généraux, comme celui de la Villette pour le canal de l'Ourcq.

(3) Frontin, *De aquæductibus,* art. 118, p. 203, 204, ed. Poleni.

(4) Loi de Valens, *Code Theodos*, XV, 11, 2-9, *De aquæductibus. Voyez,* en cet endroit, les *Commentaires de Godefroi*, t. V, p. 331.

scription d'Eboracum donnée par Robert Keuchen (1), où l'on voit un certain Sertorius amener à ses frais, dans sa ville, l'eau de plusieurs sources réunies dans des conduits : *Q. Sertorius..... honorem nominis sui et cohort. fort. Eborensum munic. vet. emer. virtutis ergo don. don. celtiberico deq. manubiis in public. munic. ejus utilitatem urb. mœnivit eoque aquam diverseis in duct... unum collectis fontib. perducendam curav.*

Quantité d'eau apportée à Rome par les aquéducs. Revenu de la vente de l'eau.

La longueur réunie de tous les conduits qui apportaient de l'eau à Rome était de 107 lieues de 4000 mètres, ou de 428 000 mètres, dont 32 000 en arcades. La masse puisée aux sources était de 24 500 *quinaires* (2). Pour se faire une idée de cette quantité d'eau, il faut essayer de déterminer le diamètre du quinaire. Deux passages, l'un de Vitruve, l'autre de Pline l'Ancien, nous apprennent que le tuyau appelé *quinaire* était formé d'un lame de plomb, laquelle, avant d'être roulée sur elle-même pour former un tuyau, avait une largeur de cinq doigts (3). Ces deux passages, indiquant seulement la circonférence du quinaire, ne peuvent servir à en déterminer le diamètre avec précision. En effet, d'un côté le calcul ne peut fixer d'une manière rigoureuse le rapport du diamètre à la circonférence; de l'autre, Vitruve et Pline ne nous donnent même pas la circonférence

(1) *Comment. ad Frontin;* ed. Poleni, p. 251.

(2) C'est la somme de toutes les mesures prises par Frontin à la source même de tous les aquéducs qui alimentaient la ville. *De aquæductibus,* art. 65-75, p. 115-141.

(3) Ex latitudine laminarum, quot digitos habuerint antequam in rotundationem flectantur, magnitudinum ita nomina concipiunt fistulæ. Namque quæ lamina fuerit digitorum quinquaginta, cum fistula perficietur ex ea lamina, vocabitur quinquagenaria; similiterque reliquæ. Vitruv., VIII, VI, 4. — Denaria fistula appellatur cujus laminæ latitudo, antequam curvetur digitorum decem est; dimidioque ejus quinaria. Plin., liv. XXXI, cap. 31, ed. Hard.

exacte du quinaire : car, comme l'a remarqué judicieusement Frontin, en roulant sur elle-même la lame de plomb destinée à former le tuyau, il faut, pour qu'on la puisse souder, qu'un des bords de la lame enroulée s'avance de quelques lignes au-dessus de l'autre bord; en sorte que la circonférence intérieure, et par conséquent l'orifice du tuyau, seront moindres que la largeur qu'avait la lame avant d'être enroulée (1).

Mais les passages de Vitruve et de Pline ont au moins l'avantage de nous apprendre qu'en aucun cas, le diamètre du quinaire ne devait dépasser celui d'une circonférence de cinq doigts, c'est-à-dire un doigt $\frac{1}{3}$. Le diamètre indiqué par Frontin n'atteint pas cette dimension. « Il est très-probable, dit-il, que le quinaire tire son nom de son diamètre, lequel est de cinq quarts de doigt. » Et d'ailleurs : « Le diamètre du tuyau quinaire est un doigt et un quart (2). »

Le doigt romain étant égal à 19 millimètres (3), un doigt et un quart correspondent à 23 millimètres $\frac{3}{4}$, soit 24 millimètres. Et comme le pouce français équivaut à 27 millimètres (4), les 24 500 quinaires représentent $24\,500 \times \left(\frac{24}{27}\right)^2$, ou $24\,500 \left(\frac{8}{9}\right)^2$, ou enfin 19 358 pouces d'eau que fournis-

(1) Sed hoc incertum; quoniam cum circumagitur (plumbea lamina), sicut interiore parte attrahitur, ita per illam quæ foras spectat extenditur. Frontin, *De aquæductibus*, art. 25, p. 81.

(2) Maxime probabile est quinariam dictam a diametro *quinque quadrantum, Id., ib.; Fistula quinaria diametri digitum unum quadrantem, Id., ib.*, art. 39, p. 107.

(3) Voyez mon *Économie politique des Romains*, t. I, p. 437, table 1.

(4) Le pouce d'eau est la quantité d'eau qui s'écoule par un orifice d'un pouce de diamètre, percé dans la paroi d'un réservoir, de manière à ce que le centre de cet orifice soit à 7 lignes au-dessous de la surface de l'eau. Dans la comparaison que j'établis entre le quinaire et le pouce, je suppose que les conduits des aquéducs à Rome étaient disposés, relativement au niveau des réservoirs, comme ils le sont à Paris; en d'autres termes, je regarde la pression exercée par la masse d'eau du réservoir comme identique dans les deux termes de la comparaison.

saient ensemble tous les aquéducs disséminés autour de Rome. Mais comme il se distribuait hors de la ville aux particuliers, 4063 quinaires ou 3210 pouces, et que, de plus, une grande partie était frauduleusement détournée dans le parcours des eaux depuis leur source jusqu'aux murs de la cité, il n'arrivait à Rome que 14018 quinaires, ou 11075 pouces d'eau. Sur ce nombre, 5554 quinaires, ou 4388 pouces, étaient distribués aux propriétaires; le reste était destiné aux usages publics. Ainsi, la quantité d'eau vendue par l'État, soit dans Rome soit au dehors, était seulement de 9617 quinaires, ou 7598 pouces.

Cette quantité d'eau, jointe à celle qui était concédée pour les usages publics, formait, d'après les registres de l'administration, un total de 12 755 quinaires, ou 10078 pouces. Mais la dépense réelle montait, ainsi que nous l'avons dit, à 14 018 quinaires, ou 11 075 pouces. Il y avait donc encore 1263 quinaires, ou 997 pouces d'eau, qui étaient frauduleusement détournés dans la ville même, et ne rapportaient rien au trésor (1).

La distinction faite sans cesse par Frontin, entre les *castella publica* et les *castella privata* (2), entre les eaux distribuées *nomine Cæsaris*, et dont le revenu entrait dans le fisc impérial, et celles qu'on concédait aux particuliers moyennant une redevance affectée au trésor de l'État, *ærario publico* (3); le rescrit de Nerva, qui défend même d'user sans sa permission de l'eau qui se perd, *caducam* (4); les lois, les sénatus-consultes, les édits des empereurs, por-

(1) Fuere in commentariis, in universo quinariarum XII millia DCCLV: in erogatione XIV millia XVIII; plus in distributione quam in accepto computabantur quinariæ MCCLXIII. Frontin, *De aquæductibus*, art. 64, p. 113. Cf., art. 78, p. 146-148; art. 79, p. 149-599.

(2) *De aquæductibus*, art. 3.

(3) Domitien, dit Frontin, mit dans sa bourse, *in loculis*, la part revenant au trésor public.

(4) Caducam neminem volo ducere nisi qui meo beneficio aut priorum principum habent. Frontin, p. 257, col. 1.

tant des amendes énormes (1 livre d'or pour 1 once d'eau), décrètent les peines les plus sévères contre ceux qui fraudaient, détournaient, usurpaient l'eau des conduits et des réservoirs (1), prouvent assez, ce me semble, que la vente de l'eau était un revenu annuel pour l'État et pour l'empereur.

Le texte positif du consul Frontin, *curator aquarum* (2), ou chef des travaux hydrauliques, le montre évidemment. « L'eau qui déborde de la fontaine, que nous appelons *ca-* » *duque,* était, dit-il, destinée à l'usage des bains et des » blanchisseries, *fullonicarum*. » C'était un impôt annuel et fixe payé au trésor. Il en était de même pour l'eau concédée aux particuliers; par là, dit-il, *etiam ea aqua quam privati ducunt ad usum publicum pertinet*. Les concessions d'eau faites à titre gratuit ou à titre onéreux, n'étaient plus que viagères sous les empereurs, même pour les bains publics; sous la république, elles avaient été perpétuelles pour ces sortes de bains (3). De plus, le produit de la confiscation des terres sur lesquelles les eaux avaient été frauduleusement détournées, le prix des amendes des 100 mille sesterces (26 900 fr.) (4), prononcées, en 743, par la loi du consul T. Quinctius Crispinus (5), contre chacun de ceux qui détournent l'eau, percent, altèrent les conduits, les réservoirs, les aquéducs, fraudent en élargissant le module concédé, ou en bâtissant à moins de 15 pieds de ces constructions; ces revenus, dis-je, entraient dans l'*ærarium*. Les contraventions étaient jugées sans appel par les *curatores aquarum*. Un édit d'Auguste (6) fixa les règles et le mode d'administration de la distribution des eaux. Un sé-

(1) Frontin, p. 10, 170.

(2) *Id.*, p. 166.

(3) *Id.*, p. 192, 193, art. 107.

(4) Is populo Romano C. millia dare damnas esto. Frontin, *De aquæductibus*, p. 222.

(5) Elle est tout entière dans Frontin, art. 129.

(6) Frontin, p. 173.

natus-consulte équitable du même genre, et empreint du vieux respect pour la propriété foncière (1), stipule que le prix des matériaux, terre glaise, pierres, briques, sable, bois nécessaires pour la réfection des aquéducs, sera payé aux propriétaires riverains à dire d'experts; ils devaient seulement livrer le passage.

On voit donc qu'il s'agissait là, pour Rome seule, d'un revenu assez important. On peut en juger approximativement par la rente annuelle de 250 000 sesterces (67 500 fr.) que payaient les jardins et les plants d'oliviers situés autour des conduits, des châteaux d'eau et des fontaines. A coup sûr les plants d'oliviers et les jardins situés dans cette bande resserrée n'absorbaient pas, par leur irrigation, le vingtième des 9617 quinaires concédés aux particuliers. Ce serait donc au moins 1 244 000 francs que rapportait la vente des eaux à Rome ou dans les environs. Le passage suivant indique que le revenu des concessions faites par l'empereur suffisait pour tout le plomb et toutes les dépenses nécessaires à l'entretien des conduits, des châteaux d'eau et des fontaines : *Cæsaris familia ex fisco accipit commoda; unde et omne plumbum, et omnes impensæ ad ductus et castella et lacus pertinentes erogantur* (2).

Ce qui peut faire juger de la gravité et de l'importance de cet impôt, c'est la quantité d'eau frauduleusement détournée, et que Frontin fit rentrer dans le domaine public (3); elle s'élevait à 10 000 quinaires sur 24 500 (8 888 pouces sur 21 777). Je renvoie à Frontin pour le détail des fourberies ingénieuses employées alors pour détourner les eaux et frauder le trésor.

Il me semble curieux de comparer le nombre et le prix des pouces d'eau que la ville de Paris concède aux particu-

(1) Frontin, art. 126, p. 212.

(2) *Idem*, art. 218, p. 204.

(3) *Idem*, art. 65, p. 114.

liers, en 1843, avec celui que l'État concédait, sous Trajan, aux propriétaires de Rome et des environs.

A Londres, en 1826, 5 à 6 000 pouces d'eau étaient distribués par sept compagnies. En 1823, Paris ne jouissait, pour une population de 713 000 habitants, que de 1 016 pouces d'eau. Les porteurs d'eau n'en puisaient dans la Seine que 300 pouces (1).

État des eaux conduites à Paris en 1843.

Eau de Seine par les pompes à feu.....	300 pouces
Machine du pont Notre-Dame.....	100
Aquéduc d'Arcueil.....	80
Sources de Belleville.....	10
Sources des prés Saint-Gervais.....	10
Canal de l'Ourcq.....	4000
Rivière du Clignon, dérivée dans le canal.....	800
Puits artésien de Grenelle (2) à $32^{m},50$ au-dessus du sol.	80
Total.....	5380

Revenu des eaux.

Le volume des eaux vendues à Paris est d'environ 390 pouces, dont 90 en eau de Seine et des sources, et 300 pouces en eau de l'Ourcq.

Le prix varie suivant la nature des eaux et le mode de vente. Dans les abonnements domestiques ordinaires, l'eau de Seine et des sources se vend à raison de 40 fr. par an pour un hectolitre par jour : c'est environ 8 000 fr. le pouce. Les moindres abonnements sont de 100 fr. (250 litres par jour). L'eau de l'Ourcq se distribue à raison de 75 francs par an pour 15 hectolitres par jour : c'est 1 000 fr. le pouce. Dans les abonnements industriels et pour des quantités d'eau considérables, la ville de Paris consent à des réductions sur les prix ordinaires. Enfin le prix de l'eau vendue aux fontaines marchandes est de 9 centimes par hectolitre, environ 6 200 francs le pouce.

(1) *Statist. de Paris,* par le comte de Chabrol, année 1826, p. 29.

(2) Au niveau du sol le puits donne 160 pouces.

Voici maintenant les produits de ces diverses ventes :

Eaux de Seine et de l'Ourcq vendues aux fontaines marchandes à 9 cent. l'hectolitre, ou environ 6 200 francs le pouce.....	450 000 fr.
Abonnements en eaux de Seine et des sources, à 8 000 fr. le pouce	140 000
Abonnements en eaux de l'Ourcq, à 1 000 francs.....	300 000
Total du revenu (1).....	890 000

On voit qu'eu égard au volume respectif des eaux distribuées dans le Paris actuel et dans la Rome impériale, la valeur relative de l'argent, du blé et de la journée de travail étant, comme je l'ai prouvé ailleurs (2), à peu près les mêmes sous les règnes d'Auguste et de Trajan que sous celui de Louis-Philippe, mon évaluation du prix de la vente des eaux à Rome est excessivement modérée. Il devait y avoir des prix différents à Rome, comme à Paris, selon la qualité des eaux et leur emploi. De même que l'eau concédée aux fontaines marchandes se vend 6 200 fr. le pouce, les eaux de Seine et des sources aux propriétaires, 8 000 fr. le pouce ; et les eaux de l'Ourcq pour irrigations, 1 000 fr. seulement : de même l'eau Marcia (3), renommée anciennement et aujourd'hui pour sa légèreté, sa fraîcheur, sa pureté et sa salubrité, était destinée à la boisson des riches Romains, et devait se payer bien plus cher que l'eau d'Alsium (4) dérivée d'un lac, et qui, désagréable à boire, fut employée par Auguste à l'irrigation des jardins et au service des naumachies.

Auguste soumit la construction des aquéducs et leur entretien à une administration particulière ; le chef avait le titre de *curator aquarum* (5). Il en fit une magistrature honorable, dont le premier titulaire fut le célèbre Messala.

Enfin, pour abréger et pour éviter les redites, on se con-

(1) Je dois ces renseignements précis à l'obligeance de M. le comte de Rambuteau, préfet du département de la Seine, et de M. Trémisot, chef du bureau des eaux à la Préfecture de la Seine. J'ai besoin de leur en témoigner toute ma reconnaissance.

(2) *Économie politique des Romains*, t. I, p. 97 et suiv. ; 127 et suiv.

(3) Frontin, 162, 13 ; — 162, 35 et suiv.

(4) *Idem*, p. 65, 7 ; — 73, 3 ; — 154, 10 ; — et surtout art. 11, p. 47, 7-10.

(5) Une inscription trouvée à Rome atteste qu'Auguste, dans son dou-

vaincra, en lisant le chapitre des aquéducs dans mon *Économie politique des Romains* (1), que ces grands travaux d'utilité publique n'étaient pas une dépense improductive, et que, de même que les eaux de l'aquéduc d'Arcueil, du canal de l'Ourcq, du puits artésien de Grenelle, forment une branche importante du revenu de la ville de Paris, de même à Rome, l'eau conduite par les dix aquéducs qui l'entourent était, comme les objets de consommation, assujettie à un droit fixe, et figurait en recette et en dépense dans le budget de l'État.

Examen chimique d'une matière sucrée recueillie sur les feuilles du tilleul ;

PAR M. LANGLOIS.

Pendant la grande sécheresse qui a régné l'année dernière aux mois de mars et de juin, la face supérieure des feuilles du tilleul se couvrit d'un liquide épais et sucré. Ce liquide était tellement abondant, qu'il tombait, à certaines heures du jour, sous forme de pluie. Un tilleul de moyenne grosseur aurait pu facilement en fournir plusieurs kilogrammes. Cette production saccharine fut remarquée par M. Fée, qui m'engagea à l'étudier, ses travaux ne lui permettant pas alors de s'occuper de ce sujet. Une sécrétion non moins abondante, dont la nature n'a pas été recherchée, fut aussi observée sur d'autres arbres, notamment sur le noyer.

Le principe sucré des feuilles du tilleul se dissout parfaitement dans l'eau. La dissolution, filtrée et évaporée au

zième consulat, répara ou reconstruisit toutes les conduites d'eau qui venaient à Rome. *Augustus... consul XII, rivos aquarum omnium refecit.* Sueton. et Var. in fin. — Orell., Select. inscr.

(1) *Voyez* aussi, aux pages 79, 136, 139, 144, de ma *Topographie de Carthage* (Paris, Didot, 1835, 1 vol. in-8°), la description de cet aquéduc de 23 lieues de long, qui, du mont Zaghwan, amenait l'eau dans les vastes citernes de Carthage.

bain-marie, donna pour produit un sirop légèrement coloré. Durant l'évaporation, une petite quantité d'albumine végétale s'est coagulée.

Le sirop, étendu d'un peu d'eau, rougit faiblement le papier de tournesol, précipite abondamment par le sous-acétate de plomb. La solution de silicate de potasse y forme un précipité gélatineux au bout de quelques heures. Il précipite aussi par l'eau de baryte et le chlorure de barium; le précipité est soluble en partie dans l'acide chlorhydrique. La dissolution de sulfate ferrique lui fait prendre une teinte brune. Le nitrate d'argent, l'acide oxalique, l'oxalate d'ammoniaque y déterminent un faible dépôt. Il acquiert une couleur brune très-foncée par l'acide sulfurique concentré, et un peu moins intense par l'acide chlorhydrique.

120 grammes de ce sirop marquant 35 degrés à l'aréomètre, furent mêlés à une égale quantité d'eau et à de la levure de bière lavée; le mélange fut introduit dans un flacon dont l'ouverture reçut un bouchon auquel était adapté un tube recourbé destiné à recueillir les gaz. La température atmosphérique étant alors de 20 à 25 degrés, la fermentation s'établit promptement, du gaz acide carbonique s'échappa par le tube et vint se rendre dans des flacons pleins de mercure. Au bout de sept à huit jours, le dégagement de gaz avait entièrement cessé, et les signes de fermentation ne se montraient plus. Le liquide contenu dans le flacon fut passé à travers le papier gris non collé, et soumis à la distillation dans une cornue de verre munie d'un ballon récipient; on obtint 75 centimètres cubes d'alcool à 14°,5. Cette quantité représente 22 centimètres cubes d'alcool absolu. 34 grammes de sucre de canne en produiraient une égale proportion. La liqueur restée dans la cornue a été concentrée à une température convenable jusqu'au point où elle prit l'aspect d'un sirop très-épais, dont la saveur était faiblement amère. Ce résidu sirupeux, pesant 52 grammes, contenait, étant froid, un grand nom-

bre de cristaux grenus. L'alcool bouillant parvint à le dissoudre presque complétement; il fut sans action sur une matière mucilagineuse dont le poids était de 6 grammes. La liqueur alcoolique laissa précipiter par le refroidissement une substance cristalline facile à reconnaître pour de la mannite. Ces premières expériences indiquent déjà dans le miellat des feuilles de tilleul la présence de l'albumine végétale, du sucre, de la mannite, du mucilage ou de la gomme.

Le sirop sur lequel j'opérais étant légèrement acide et coloré; je l'exposai, dans des conditions favorables, à l'action de la craie et du charbon animal. Passé à travers un tissu de laine, concentré et refroidi, il offrit une masse peu colorée, formée de cristaux semblables à ceux du sucre de raisin. Ils en avaient aussi la saveur.

Pour séparer tous les principes de cette masse sucée, je la laissai pendant plusieurs jours dans un vase fermé, au contact de l'alcool froid à 85 centièmes. Une partie s'est dissoute dans l'alcool; la dissolution, évaporée à une douce chaleur, a fourni un sirop d'un goût fort agréable. Avec le temps, une foule de petits cristaux prirent naissance au milieu du sirop, qui m'a paru formé de sucre de raisin et de sucre incristallisable. La partie de la substance sucrée non attaquée par l'alcool froid put se dissoudre presque entièrement dans l'alcool bouillant. Cette dissolution donna par le refroidissement des cristaux de mannite. Le résidu sur lequel l'alcool était resté sans action, présentait tous les caractères du mucilage. Le poids du sucre semble être à celui de la mannite :: 4 : 1.

Une certaine quantité de la matière saccharine fut brûlée dans un creuset de platine pour en obtenir les cendres, dans lesquelles les réactifs décélèrent l'existence du carbonate de potasse, du sulfate et du carbonate de chaux et du chlorure de potassium.

D'après cet examen, le miellat des feuilles du tilleul serait composé de *sucre de raisin*, de *sucre incristallisable*,

de *mannite*, de *mucilage*, d'*albumine végétale*, d'un peu de *tannin* et de *sels à bases inorganiques : acétates de potasse, de chaux, sulfate de chaux, chlorure potassique* et *calcique*.

Sa réaction acide paraît être due à l'acide malique, et peut-être encore à l'acide lactique qui se produit, dans certains cas, en même temps que la mannite.

Ce liquide sucré a été vu plusieurs fois sur les feuilles du tilleul, mais son abondance cette année tenait sans aucun doute à l'absence des pluies. Il doit probablement son existence à la sève, dans laquelle l'analyse a démontré la présence du sucre de canne. Cette sève, élaborée et accumulée à la surface des feuilles, éprouve dans sa constitution chimique des modifications qu'il faut attribuer à l'action de l'air secondée par une température élevée. De là transformation possible du sucre de canne en mannite, sucre de raisin et sucre incristallisable.

Toutefois, une partie de ces deux espèces de sucre pourrait bien avoir pris naissance pendant la concentration du sirop.

La mannite, reconnue dans plusieurs plantes, n'a point été trouvée dans la sève du tilleul, ce qui ferait croire que, dans cette circonstance, sa production serait accidentelle.

Dans l'espoir cependant de jeter plus de jour sur cette partie de la physiologie végétale, j'ai l'intention de refaire l'analyse de la sève du tilleul lorsque le moment sera favorable pour me livrer avec succès à ce genre de recherches.

Note sur l'article précédent ;

ADRESSÉE A M. PELOUZE, PAR M. BIOT.

Conformément à votre désir, j'ai analysé optiquement le sirop sucré que vous m'aviez remis, et qui avait été obtenu en concentrant le liquide recueilli sur les feuilles du tilleul pendant les mois de mai et de juin dernier à Strasbourg. Il est à regretter qu'on ne l'ait pas soumis à l'examen optique

dans son état naturel, au moment où il venait d'être formé, parce que la concentration effectuée, même au bain-marie, altère toujours plus ou moins le sucre cristallisable et intervertible qui peut être contenu dans les liquides que l'on examine; et ce sirop en contient une forte proportion. Les résultats qu'il m'a présentés sont donc uniquement applicables à son état actuel. La méthode qui me les a donnés est la même que j'ai appliquée, dans le tome XV des *Comptes rendus des séances de l'Académie,* page 707, à l'analyse d'un sirop de sucre de canne, écoulé du dernier terrage des sucres en pain dans une raffinerie, et j'en rassemblerai les détails sous une forme pareille.

Comme le sirop que vous m'aviez remis n'était pas dosé, et comme on ne donnait pas son rapport de volume avec le liquide primitif dont il résultait, je n'ai eu à déterminer que la nature et les quantités relatives des variétés de sucre qu'il pouvait contenir, sans m'occuper de sa richesse absolue. Voici quelle a été la série des opérations :

Une petite quantité de ce sirop a été étendue d'eau distillée, pour le rendre perméable à la lumière. Quelques gouttes d'une solution d'acétate de plomb y ont produit un précipité brun très-abondant que j'en ai séparé par le filtrage. Une petite addition ultérieure du même sel y a provoqué un nouveau précipité moins coloré, que j'en ai séparé de la même manière. La liqueur s'étant trouvée alors suffisamment éclaircie pour être étudiée optiquement, j'ai observé la déviation absolue qu'elle imprimait aux rayons orangés à travers un tube d'une longueur connue; puis je l'ai mêlée avec de l'acide hydrochlorique en proportion connue de volumes, et je l'ai observée de nouveau à travers le même tube dans cet état de mixtion. Les résultats sont réunis dans le tableau suivant, qui est tout à fait pareil à celui que j'ai formé pour le sirop de raffinerie à la page 707 du Mémoire cité plus haut; sauf qu'ici je n'avais pas besoin d'y joindre les éléments absolus du dosage.

Longueur du tube dans lequel le sirop étendu a été observé primitivement, ainsi qu'après sa mixtion avec l'acide l	Sa couleur à travers le tube.	Azimut de déviation de l'image extraordinaire à travers un verre orangé épais. α	Nature de l'acide introduit dans la solution primitive.	Proportion de dilution de la liqueur primitive dans le mélange.	Couleur du mélange acide dans le tube l.	Déviation que la solution primitive devrait imprimer à la teinte orangée dans le tube l, étant réduite à ce même état de dilution, par une simple addition d'eau distillée. α''	Déviation opérée par le mélange acide dans le même tube, et à travers le même verre orangé. α'''	Rapport de la déviation observée à celle de la solution primitive transportée ; ou, rapport d'inversion. $\frac{\alpha'''}{\alpha''}$
146,25	Jaune orangé.	+13°,833	Hydrochlor	$\frac{123}{140}$	Orangé rougeâtre.	+12°,134	+4°,6	+0,3785

Les signes des déviations rapportées dans la troisième colonne et dans l'avant-dernière, montrent que le liquide primitif et le mélange acide agissaient tous deux dans le même sens, vers la droite de l'observateur. Mais la dernière déviation α''' était moindre que la première α, ramenée au même état de dilution dans le même tube et devenue α''. Cela prouve que la solution primitive contenait deux variétés de sucre exerçant la déviation vers la droite; l'une intervertible et analogue au sucre de canne cristallisable, l'autre non intervertible et analogue au sucre de fécule, ou de raisin *solidifié*. Cette dernière distinction est nécessaire; car le sucre de raisin *avant* sa solidification dévie les rayons polarisés vers la gauche de l'observateur.

Pour déduire de ces nombres les rapports d'action des deux variétés de sucre dans le sirop primitif, il faut leur appliquer la formule que j'ai employée à la page 697 du Mémoire cité. Soit — 0,38 le rapport d'inversion qui convient au sucre de canne cristallisable, quand on emploie l'acide hydrochlorique, et nommons α la déviation totale *apparente* produite par le sirop primitif à travers un tube quelconque d'une longueur donnée; α se composera, 1° d'une certaine déviation S produite vers la droite par la portion de sucre cristallisable que contient le liquide; 2° d'une certaine déviation à droite ou à gauche que je désigne généralement par D, et qui est produite par le sucre non intervertible. On aura donc ici les deux équations

$$S + D = \alpha,$$
$$-0{,}38\,S + D = +0{,}3785\,\alpha.$$

En combinant ces deux équations par différence et par somme, on en tire

$$S = +\frac{0{,}6215}{1{,}3800}\alpha = +0{,}45\,\alpha; \qquad D = +\frac{0{,}7585}{1{,}3800}\alpha = +0{,}55\,\alpha;$$

c'est-à-dire que, sur une déviation totale apparente de 100° vers la droite, opérée par le sirop primitif, 45 sont produits par le sucre intervertible, analogue au sucre de canne cristallisable; et 55 par le sucre non intervertible analogue à [illegible] de fécule, qui existent simultanément dans ce produit.

Sur une nouvelle construction de la pile voltaïque;

PAR M. REISET.

M. Regnault a présenté à l'Académie, de la part de M. Reiset, une *pile d'une construction nouvelle, remarquable par ses effets énergiques.* Cette pile, formée de 40 éléments et occupant très-peu d'espace, suffit pour produire tous les effets qu'on obtient avec les piles de Faraday, d'un nombre d'éléments beaucoup plus considérable. L'Académie a pu en juger par les expériences qui ont été faites sous ses yeux.

M. Reiset adresse sur cette pile les observations suivantes :

Pendant le séjour que je fis à Marbourg au mois de septembre dernier, M. Bunsen, professeur de chimie à l'université de cette ville, a bien voulu me faire connaître une nouvelle pile de son invention. Dans cette pile à effet constant, un cylindre de charbon remplace d'une manière très-ingénieuse les lames de platine de la pile de Grove.

Grâce aux bons conseils de M. Bunsen, on fabrique aujourd'hui à Paris la nouvelle pile de charbon, et je m'estime heureux d'avoir pu contribuer à répandre en France la connaissance d'un appareil si digne de l'intérêt des savants, et si précieux pour l'industrie.

Les documents suivants sont extraits de la correspondance de M. Bunsen, qui lui-même m'a prié de les communiquer au public.

Chaque couple de cette pile se compose de quatre pièces solides de forme cylindrique, qui s'emboîtent les unes dans les autres sans frottement. Voici l'ordre dans lequel ces pièces sont disposées, en commençant par la pièce extérieure qui renferme toutes les autres.

1°. *Un bocal en verre* plein d'acide nitrique du commerce;

2°. *Un cylindre creux de charbon* (1), percé de trous, ouvert aux deux extrémités et qui (la pile étant en action), plonge dans l'acide nitrique jusqu'aux trois quarts de sa hauteur. Sur le collet hors du bocal et qui ne plonge point dans l'acide, s'adapte à frottement un anneau en zinc bien décapé; au bord supérieur de cet anneau est soudée une patte métallique recourbée, destinée à établir le contact avec le pôle contraire.

3°. Une *cellule* ou *diaphragme* en terre poreuse, qui s'introduit dans l'intérieur du cylindre de charbon, de manière à laisser un intervalle de 2 millimètres environ. Cette cellule reçoit de l'acide sulfurique étendu (1 partie d'acide du commerce pour 7 à 8 parties d'eau).

4°. Un *cylindre* creux en zinc amalgamé, qui plonge dans l'acide sulfurique de la cellule précédente. Le bord supérieur de ce cylindre est surmonté d'une patte (de zinc), propre à établir le contact avec le pôle contraire.

La réunion de ces pièces constitue un couple de la nouvelle pile: le cylindre de charbon, muni de son anneau et plongeant dans l'acide nitrique du bocal, joue le rôle d'élément électro-positif; le cylindre de zinc amalgamé, plongeant dans l'acide sulfurique de la cellule, joue le rôle d'élément électro-négatif.

Pour réunir plusieurs couples en batterie, on fait communiquer le cylindre de zinc avec le cylindre de charbon. Cette communication s'effectue en appliquant l'une contre l'autre les pattes ou lames recourbées qui dépassent le bord supérieur de ces cylindres, et en les maintenant serrées au moyen d'une petite pince de cuivre, munie d'une vis de pression. Il va sans dire que les extrémités ou pôles d'une

(1) On prépare ce charbon en calcinant convenablement, dans un moule de tôle, un mélange intime de coke et de houille grasse finement pulvérisés.

batterie, sont représentées d'un côté par la queue d'un anneau de zinc embrassant le collet du charbon (pôle électro-positif), et de l'autre par la queue d'un cylindre de zinc amalgamé (pôle électro-négatif).

Un seul couple suffit pour fondre un fil de fer mince, et peut servir utilement aux expériences de galvanoplastie et de dorure. Avec deux éléments on obtient la décomposition de l'eau. L'Académie a pu juger par elle-même des effets remarquables obtenus à l'aide d'une batterie de 40 couples appliquée à la fusion des métaux, l'incandescence des charbons dans le vide et à la décomposition de l'eau.

M. Bunsen a comparé l'intensité du courant de la pile de charbon avec la pile de Grove, perfectionnée par M. Poggendorff, en employant deux appareils d'égales dimensions; et il est ainsi parvenu à constater que le maximum des courants de la batterie de Grove, toutes choses étant égales d'ailleurs, est à peine de trois centièmes plus considérable que celui de la pile de charbon; différence qui devient nulle dans les applications pratiques. Il a constaté, en outre, que la pile de charbon a l'avantage d'être d'un effet plus constant. Pour apprécier la constance des courants faibles dans la pile de charbon, il s'est servi d'un fil considérable en mesurant l'intensité du courant d'heure en heure, et il a pu se convaincre qu'il n'y avait pas la moindre diminution pendant la durée de quatre heures.

M. Bunsen a, de plus, fait des expériences relativement à un mode d'éclairage consistant dans le jet de lumière produit par le courant entre deux pointes de charbon. Il s'est, pour cela, servi d'une batterie de 48 couples; le jet de lumière, en éloignant les pointes de charbon, pouvait être allongé jusqu'à 7 millimètres. M. Bunsen a mesuré l'intensité de cette lumière au moyen d'un appareil photométrique de son invention, et la compare à celle que produiraient 572 bougies stéariques. Le courant employé pour cet effet avait une intensité absolue de 52,32; la dépense pour entre-

tenir cette lumière pendant une heure était pour le zinc, $0^k,300$; pour l'acide sulfurique, $0^k,456$; et pour l'acide nitrique (d'une densité de 1,306), $0^k,608$.

Bien que ces données approchent de la vérité autant que possible, M. Bunsen n'ose pas en conclure que ce mode d'éclairage en grand puisse être facilement mis en pratique. Cette question importante ne pourra recevoir une solution convenable que par une série d'expériences techniques.

Observations sur la pile voltaïque présentée par M. REISET;

PAR M. BECQUEREL.

Dans la séance de l'Académie du 27 février 1843, M. Reizet a présenté une pile comme étant d'une construction nouvelle et remarquable par ses effets énergiques. Voici quelques observations sur cet appareil, dont les effets physiques et chimiques sont, il est vrai, des plus frappants, mais qui, néanmoins, n'a de nouveau dans la construction que la substitution du coke au platine pour former l'électrode négative.

Cette substitution est due à M. Bunsen, de Marbourg, qui, au lieu de lames de platine, a façonné un cylindre de coke, de manière à entourer l'élément zinc. Chaque couple de cette pile est composé de quatre pièces cylindriques, s'emboîtant les unes dans les autres. La pièce extérieure est un bocal de verre rempli d'acide nitrique du commerce. Dans ce bocal plonge le cylindre creux de charbon, ouvert à ses deux extrémités, et portant à sa partie supérieure, hors de l'acide, un anneau en zinc bien décapé, au bord duquel est une languette de métal destinée à établir le contact avec le zinc du couple voisin. Dans l'intérieur du cylindre de charbon est placé un autre cylindre en biscuit de porcelaine ou terre poreuse, fermé par en bas, et dis-

tant du premier d'environ 1 millimètre ; ce cylindre, nommé *diaphragme*, est rempli d'eau acidulée par l'acide sulfurique dans la proportion d'une partie d'acide du commerce pour 7 à 8 d'eau. Enfin, dans ce liquide plonge un cylindre en zinc amalgamé, terminé par une languette destinée à établir la communication avec le cylindre de coke du couple voisin. Quarante couples réunis produisent, comme l'Académie a pu s'en convaincre, des effets prodigieux.

En présentant cette pile, M. Reiset a annoncé qu'un seul couple pourrait servir aux expériences de galvanoplastie et de dorure. L'auteur de cette pile, M. Bunsen, en comparant son action à la pile de M. Grove, a trouvé que celle-ci était à peine de $\frac{5}{100}$ plus considérable dans ses effets que la sienne.

Je crois n'avoir oublié aucune des conditions principales pour la construction de la pile présentée par M. Reiset, voici maintenant mes observations :

La première pile à *courant constant*, et qui méritât réellement ce nom, en raison de la durée de ses effets, se composait : 1° d'un bocal en verre, rempli d'acide nitrique concentré, dans lequel plongeait un cylindre en porcelaine dégourdie, contenant une solution également concentrée de potasse ; dans chacun des liquides plongeait une lame de platine. Dès l'instant que la communication était établie entre les deux lames de platine, l'eau et l'acide nitrique étaient décomposés avec tant de force, qu'il se dégageait un torrent de gaz oxygène autour de la lame de platine plongeant dans la solution de potasse. Le courant électrique, cause d'une action aussi énergique, était dû à la réaction de l'acide sur l'alcali, par suite de laquelle l'acide prenait l'électricité positive, l'alcali l'électricité négative. Cet appareil reçut alors (il y a environ six ans que je le présentai à l'Académie) le nom de *pile à gaz oxygène*. Je fis voir pour quels motifs les effets étaient constants. Des piles construites avec cet élément présentaient toutefois un inconvénient.

Le nitrate de potasse, au fur et à mesure qu'il cristallisait dans les pores du diaphragme, en les obstruant, diminuait l'action de la pile et finissait par la faire éclater. Je substituai de l'argile humide au cylindre de porcelaine, et me servis de tubes recourbés en U, à grand diamètre. J'obtins alors des effets constants pendant plusieurs jours; mais cette pile présentait encore un inconvénient qui se trouve et dans la pile de M. Grove et dans celle qui vous a été présentée, c'est que l'acide nitrique est décomposé en d'autant plus grande quantité que l'action est plus vive; de sorte qu'il y a un dégagement continuel de gaz nitreux qui finit par incommoder les expérimentateurs. Pour parer à cet inconvénient, je substituai à l'acide nitrique une solution saturée de sulfate de cuivre; à la solution de potasse, une solution d'eau salée; et la séparation entre les deux liquides fut établie soit avec un diaphragme de porcelaine, soit avec de l'argile humide, soit avec de la toile à voile. Dans le sulfate de cuivre plongeait une lame de cuivre, et dans l'eau salée une lame de zinc amalgamé. Douze éléments seulement de cette pile produisent les plus grands effets d'incandescence, de fusion et de décomposition chimique, effets dont je me suis servi pour opérer des essais de minerais d'or.

M. Grove substitua à la solution de potasse une solution d'eau acidulée par l'acide sulfurique, et à la lame de platine une lame de zinc amalgamé.

D'après cet exposé, il n'y a réellement qu'une seule chose nouvelle dans la pile de M. Bunsen, c'est l'emploi d'un cylindre en coke au lieu d'une lame de platine, substitution qui, du reste, me paraît excellente. Quant à l'effet, à surfaces égales, il doit être le même, puisque le platine, comme le charbon, forment l'élément non oxydable.

Il est encore un point sur lequel je dois appeler l'attention des personnes qui veulent se servir de cet appareil: ce sont les effets d'endosmose qui ont lieu entre les deux liquides, par l'intermédiaire du diaphragme en terre poreuse; et par

suite desquels, les liquides venant à se mélanger, il arrive un point où le courant cesse d'être constant. Dans cette pile, le courant est dû à deux causes: 1° à l'action de l'eau acidulée par l'acide sulfurique sur le zinc, ce métal prenant l'électricité négative et l'eau acidulée l'électricité positive; 2° à la réaction des deux dissolutions l'une sur l'autre, par suite de laquelle l'acide nitrique prend l'électricité positive. Ces deux causes, s'ajoutant, donnent plus d'énergie à la pile.

C'est précisément cette condition que j'ai toujours remplie dans mes appareils.

Dès lors, il est important de créer tous les obstacles possibles pour empêcher le mélange des deux liquides, sans nuire à l'intensité du courant.

Voici le résultat d'une expérience que j'ai faite pour connaître la vitesse d'endosmose entre deux liquides, l'acide sulfurique étendu dans les proportions indiquées plus haut et l'acide nitrique du commerce, séparés par un diaphragme en terre cuite.

J'ai mis dans un bocal de verre 144 grammes d'eau distillée et 19 grammes d'acide sulfurique anhydre. J'ai plongé dans ce liquide un cylindre en porcelaine dégourdie de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, renfermant 95 grammes d'acide nitrique, et j'ai laissé l'endosmose s'opérer pendant quarante-huit heures. J'ai cherché ensuite la quantité d'acide sulfurique passée dans l'acide nitrique, et j'ai trouvé qu'il y en avait 3,5 grammes, à peu près le sixième de l'acide sulfurique qui se trouvait dans l'eau acidulée. Dans cette dernière, il était passé une quantité proportionnelle d'acide nitrique, car il n'y a jamais endosmose sans exosmose. Cet acide, en se rendant de l'autre côté, devait augmenter la réaction de l'eau acidulée sur le zinc, et même attaquer le mercure.

D'après les observations que je viens de présenter, on voit que la pile de M. Bunsen ne diffère des piles à courant con-

stant connues de l'Académie, qu'en ce qu'on a substitué au platine plongeant dans l'acide, un cylindre de coke beaucoup moins dispendieux, et que les diaphragmes sont plus rapprochés; mais il est douteux qu'en raison du dégagement de gaz nitreux, on la préfère dans les arts aux piles aujourd'hui généralement en usage, lesquelles, quand elles sont composées de douze couples seulement à large surface, au lieu de quarante, produisent les plus grands effets physiques et chimiques, sans qu'il y ait à craindre les effets délétères des vapeurs nitreuses.

Sur l'emploi du baromètre à siphon, — sur les améliorations à apporter à la construction des baromètres, — sur les causes des oscillations barométriques;

Par M. DE VILLENEUVE.

Dans un Mémoire présenté le 13 février à l'Académie des Sciences, M. de Villeneuve a établi ce principe:

Dans tous les baromètres de M. Gay-Lussac, la variation de la température intérieure de l'appareil peut être exactement mesurée à l'aide des variations de niveau des deux branches du siphon barométrique.

Dans son nouveau travail, M. de Villeneuve démontre que le même principe s'applique à tous les baromètres, de forme quelconque, dans lesquels la section de la partie supérieure du baromètre est dans un rapport constant avec la section de la partie inférieure.

De sorte qu'avec trois observations fondamentales, on peut calculer, dans ces baromètres, le rapport des sections des deux extrémités, et par suite le *coefficient* de la dilatation apparente du liquide barométrique. De ces données, on peut toujours déduire, de l'observation des niveaux infé-

rieur et supérieur de l'appareil, la température intérieure. Et, par une réciprocité évidente, M. de Villeneuve conclut de ces prémisses que, si l'on observe exactement la température intérieure de l'appareil et les variations de niveau d'une des extrémités du baromètre, on pourra calculer aisément, soit le niveau du mercure à l'autre extrémité, soit la pression barométrique totale et réduite à 0°. Les observations barométriques ainsi calculées offrent donc beaucoup plus de facilité, de rapidité et d'exactitude que celles obtenues par la méthode ordinaire, et l'opération numérique n'offre pas beaucoup plus de difficultés que la réduction des observations directes à la température de la glace.

Tout l'appareil barométrique se trouve ainsi ramené à la lecture du niveau d'une seule branche du siphon barométrique, et à celle d'un thermomètre dont la boule allongée plongerait dans la partie moyenne du tube barométrique.

On voit de suite combien de modifications nouvelles peut recevoir tout l'appareil barométrique, soit qu'on le destine aux grands voyages et aux nivellements, soit qu'on veuille établir des instruments fixes destinés à apprécier toutes les oscillations barométriques dans un lieu donné. M. de Villeneuve a indiqué, entre autres, un barométrographe à flotteur qui serait tout en fer, ou bien un baromètre de voyage qui serait tout à fait à l'abri des fractures.

Dans la deuxième partie du Mémoire est exposée l'esquisse d'une théorie des oscillations barométriques.

D'après l'auteur, les mouvements périodiques du baromètre, dans la région équatoriale, s'expliquent, 1° par la dilatation diurne de l'air combinée avec la dissémination de vapeurs aqueuses dans l'atmosphère ; 2° par l'accroissement de la vitesse de rotation de l'atmosphère dans les régions de plus en plus éloignées de la surface.

Dans la région polaire, les variations suivraient, au contraire, une variation annuelle basée, 1° sur la longueur des deux périodes de chaleur et de froid qui assimilent l'année

polaire au jour équatorial; 2° sur l'affluence vers la région polaire d'un courant d'air chaud et humide qui, parcourant la région supérieure de l'atmosphère, se déverse de la région équatoriale vers les pôles. Ce courant chaud, conséquence nécessaire de l'existence des vents alisés, causerait les grandes dépressions barométriques observées, pendant notre hiver, dans les contrées boréales.

La condensation continue de la vapeur d'eau entraînée dans ce courant produirait un courant d'électricité doué d'un mouvement dirigé de l'ouest à l'est, qui parcourrait le haut de l'atmosphère, absolument comme le courant électro-magnétique marche de l'ouest à l'est dans le *haut* d'un circuit fermé.

Ce courant expliquerait bien, par ses variations les plus importantes et par les périodes de sa plus grande intensité, les principaux phénomènes du magnétisme terrestre; il montrerait la liaison de la position de l'équateur magnétique avec la climatologie, liaison déjà bien signalée par le savant M. Duperrey.

Sur la hauteur et la vitesse du météore lumineux du 3 juin 1842;

PAR M. PETIT.

S'il est vrai, comme l'ont soupçonné quelques observateurs, que l'intervalle de temps compris entre le 6 et le 13 décembre corresponde, pour les étoiles filantes, à une époque d'apparitions périodiques, les globules noirs que Messier vit passer sur le soleil le 17 juin 1777, les bolides du 6 juin 1839, des 9 et 12 juin 1841, du 3 juin 1842 appartiennent sans doute à cette catégorie. Sous ce rapport, il peut être intéressant, malgré les perturbations considérables que la Terre doit exercer sur ces corps lorsqu'ils passent dans son voisinage, de déterminer aussi exactement que possible les diverses particularités de leur mouvement;

car cela permettra peut-être un jour de remonter avec certitude à la nature même de ces phénomènes, d'assigner, après une discussion convenable des résultats fournis par les observations du mois de juin et du mois de décembre, la direction habituelle des bolides de ces deux époques, l'inclinaison moyenne de la zone qui les comprend, etc. Dans tous les cas, ne pût-on pas en tirer plus tard d'autres conséquences, il résulterait toujours de mon calcul que le bolide du 3 juin 1842 a brillé, comme celui du 9 juin 1841, d'un éclat très-vif, hors des limites de notre atmosphère, et que sa vitesse était aussi, comme celle de ce dernier, plus grande que la vitesse de translation de la Terre. On pourrait remarquer, en outre, quoique cette circonstance paraisse moins importante que les deux autres, à cause surtout des phénomènes qui l'ont accompagnée, que précisément au moment où il s'est éteint, le bolide du 3 juin 1842 se trouvait dans une partie de l'atmosphère où la densité de l'air devait être déjà assez considérable.

Les calculs qu'exige cette nature de recherches sont assez longs et surtout très-délicats; mais ils présentent ordinairement beaucoup d'attraits quand on a pu se créer une méthode générale et uniforme pour les effectuer. A quelques difficultés près de détail tenant à la manière de corriger dans chaque cas les observations, celle que j'emploie remplit parfaitement ce but, quoiqu'il soit un peu difficile de la réduire en formules. Seulement il serait à désirer, pour qu'elle pût être toujours applicable, que les personnes qui adressent à l'Académie des Sciences des observations sur les bolides, indiquassent avec autant de précision que possible deux points de la trajectoire, soit en les rapportant aux étoiles, soit en déterminant la hauteur angulaire et l'azimut de ces points: il serait, en outre, très-important que l'on assignât la grandeur de l'arc soutendu par la trajectoire ainsi que le temps employé à parcourir cet arc; car la vitesse apparente influe considérablement, non-seulement sur la nature, mais

encore sur la position de l'orbite. Ces remarques sont d'autant plus nécessaires que, sur dix-neuf bolides dont les observations ont été mentionnées dans les *Comptes rendus* depuis 1837, il n'y en a que deux, celui du 9 juin 1841 et celui du 3 juin 1842, dont il ait été possible de calculer les trajectoires, quoique plusieurs d'entre eux aient été aperçus quelquefois par quatre ou cinq observateurs assez éloignés les uns des autres.

Le bolide du 3 juin 1842 a été vu à Mende, à Toulouse et à Montpellier, ainsi qu'à Berrias et à Saint-Beauzile; mais les observations faites dans ces deux dernières localités présentent trop de vague pour pouvoir servir au calcul de la parallaxe, ce qui est fâcheux: car, ayant été faites dans le voisinage de Mende, elles auraient sans doute permis de préciser ce qui restait encore d'incertain dans l'observation de M. de Mondésir. Quant à celle de Montpellier, elle a été relevée avec beaucoup de soin et d'exactitude par M. l'abbé Paytal, professeur de physique au grand séminaire de cette ville, d'après les indications que ses souvenirs ont pu fournir à M. Marcel de Serres, et surtout d'après les renseignements extrêmement précis qui ont été donnés à M. Paytal par un de ses confrères, M. l'abbé Ginouris. Cette dernière observation n'ayant pas été mentionnée dans les *Comptes rendus*, je la rapporterai ici, comme base essentielle de mon travail, telle que M. l'abbé Paytal a bien voulu me l'adresser sur ma demande.

Azimut compté du *nord* vers l'*est* au premier moment de l'apparition	41°
Hauteur du bolide	46°
Azimut compté du *nord* vers l'*ouest* au moment de l'extinction du bolide dans le ciel	26° 30′
Hauteur du bolide	12° 7′
Temps employé par le bolide pour parcourir l'arc compris entre ces deux points, de	5″ à 6″
Moyenne	5″,5

L'éclat du bolide aurait permis à M. Ginouris de distinguer par terre de très-petits objets. Il ne croit pas l'avoir vu au premier moment de son apparition.

D'après M. de Mondésir, le bolide du 3 juin, en se mouvant du *nord-est* au *sud-ouest*, passa à peu près au zénith de Mende. D'après l'observation faite à Toulouse, il descendit à peu près verticalement et en ligne droite depuis β du Cygne jusque vers δ du Dauphin. Ces deux observations sont telles que, fort heureusement, les erreurs de l'une ont été nécessairement en sens inverse de celles de l'autre, de sorte qu'il a été possible de satisfaire avec une très-grande approximation à chacune d'elles et de déterminer aussi, par conséquent leurs erreurs respectives. Mais, pour ne pas entrer ici dans des détails trop longs sur la méthode employée dans le calcul, je me contenterai de dire que j'ai pu lier par deux équations de condition les éléments les moins concordants des observations de Toulouse et de Mende, et que de ces équations j'ai pu déduire par quatre approximations successives des valeurs très-peu modifiées des éléments que j'y avais fait entrer, de manière à satisfaire ensuite fort convenablement aux autres circonstances des deux observations. Quant à l'observation de Montpellier, comme elle avait éte faite avec beaucoup de soin et d'exactitude, et comme d'ailleurs, par la position même de la trajectoire, elle se trouvait entièrement indépendante des observations de Toulouse et de Mende, je l'ai employée sans la modifier. Du reste, je dois ajouter que quelques changements introduits dans cette dernière observation n'altéraient pas sensiblement les résultats.

Voici maintenant les circonstances principales de la marche du bolide du 3 juin 1842:

Hauteur du bolide au-dessus de la surface de la Terre lorsqu'il fut aperçu par M. Ginouris.....	$30\,1349^{m}$
Hauteur du bolide quand il parut s'éteindre dans le ciel.....	$20\,714^{m}$
Vitesse apparente en une seconde	$7\,1288^{m}$
D'où l'on déduit pour la vitesse relative par rapport à la Terre.	$7\,1085^{m}$
pour la vitesse absolue dans l'espace.....	$7\,4259^{m}$
pour l'angle de cette vitesse absolue avec la ligne menée du bolide au Soleil..... ...	$72^{o}45'\ 5''$
enfin pour l'inclinaison de la trajectoire lumineuse sur l'horizon de Montpellier.....	$45^{o}52'24''$

Les nombres précédents satisfont aussi bien que possible à tous les détails des observations ; mais on doit remarquer que, quoique déjà très-considérables, ils peuvent cependant être regardés comme donnant les limites inférieures de la hauteur et de la vitesse ; car on trouverait des valeurs plus grandes encore pour ces deux quantités, si l'on admettait que M. Ginouris n'a pas vu le bolide au premier moment de son apparition et que ce bolide est passé rigoureusement au zénith de Mende. Le tableau suivant permettra d'apprécier le degré d'exactitude des résultats obtenus, et fera connaître en même temps quelles ont dû être les erreurs des observations.

Hauteur angulaire du bolide quand il passa au-dessus de Mende, d'après M. de Mondésir : *à peu près au zénith.*

Hauteur modifiée par les équations de condition ..... 80°23'40"

Direction du bolide pour l'observateur de Mende : du *nord-est* au *sud-ouest.*

Direction calculée à partir de la ligne *est-ouest*, de 38° 5' 22" *nord-est* à 49°49'40" *sud-ouest.*

D'après M. de Mondésir le bolide s'est divisé en globules qui se sont éteints sur une ligne inclinée de 30°. La formation de ces globules devait avoir eu lieu, par conséquent, 10 ou 12 degrés plus haut.

Hauteur calculée où l'observateur de Mende dut voir le bolide se séparer en éclats, cette hauteur correspondant au point où l'observateur de Montpellier cessa de le voir. 40°

L'explosion a été entendue à Mende, 2 minutes environ après l'extinction du bolide, ce qui le fait tomber à 8 ou 10 lieues de Mende, d'après M. de Mondésir.

Distance calculée de Mende au point où a dû tomber le bolide s'il a continué à se mouvoir en ligne droite après l'extinction ..... 39595^m,9

Distance de Mende au point où se trouvait le bolide quand il a paru s'éteindre pour l'observateur de Montpellier (ce point est probablement celui où il fit explosion)..... 28796^m,6

Le bruit de l'explosion n'a pas été entendu à Montpellier et les globules formés par la division du bolide n'ont pas été vus.

Distance de Montpellier calculée { au point où eut lieu l'explosion... .. 98686^m,2 ; au point où dut tomber le bolide..... 97891^m,8

Le bruit de l'explosion n'a pas été entendu à Toulouse, les globules formés n'ont pas été vus.

Distance de Toulouse calculée { au point où se fit l'explosion..... 173146^m,5 ; au point où tomba le bolide..... 151694^m,4

Direction apparente du bolide pour l'observateur de Toulouse: de β du Cygne vers δ du Dauphin, c'est-à-dire du *sud-ouest* au *nord-est* dans un azimut faisant un angle de 20 à 24 degrés avec la ligne (*est-ouest*).

Direction calculée du bolide pour l'observateur de Toulouse: du *sud-ouest* au *nord-est* dans un azimut faisant un angle de 29°18′10″ avec la ligne (*est-ouest*).

Disparition du bolide pour l'observateur de Toulouse : à peu près à l'horizon derrière une allée d'arbres.

Hauteur calculée du point où le bolide dut disparaître pour l'observateur de Toulouse, par suite de sa séparation en parties { au-dessus de l'horizon de Montpellier..... 6°52′ ; et par conséquent au-dessus de l'horizon de Toulouse, 4°30′ à peu près.

Le bolide du 3 juin 1842 a dû tomber, par conséquent, à peu près à égale distance de Mende et de Saint-Affrique, sur la ligne qui joint ces deux villes, entre le Tarn et les montagnes de la Lozère, ce qui paraît conforme à l'observation de M. de Malbos; ce dernier l'a vu, en effet, de Berrias tombant à l'*ouest* dans la direction des montagnes. Au moment de sa chute il se mouvait par rapport au Soleil dans une hyperbole dont voici les éléments déterminés par le rayon vecteur, la direction et la grandeur de la vitesse.

Longitude héliocentrique du nœud ascendant.....	73°
Longitude héliocentrique du périhélie dans l'orbite à partir du nœud ascendant.....	200°49′30″
Longitude héliocentrique du périhélie sur l'écliptique à partir de l'équinoxe.....	259° 58′ 5″
Distance du périhélie, celle de la Terre au Soleil étant l'unité.	0,946017
Excentricité.....	4,753164
Inclinaison de l'orbite sur l'écliptique.....	71°15′25″
Mouvement héliocentrique	Direct.

Par rapport à la Terre, dont l'influence était excessivement prédominante au moment de l'observation, l'orbite était aussi une hyperbole comme pour le bolide du 9 juin 1841. Cette hyperbole est représentée par les éléments suivants:

Ascension droite du nœud ascendant sur l'équateur.	334°37′30″
Ascension droite du périgée sur l'équateur.....	170° 3′ 7″
Distance du périgée, le rayon terrestre étant l'unité.	0,781011
Excentricité..... ..	62,644130
Inclinaison de l'orbite sur l'équateur.....	51°35′58″
Mouvement géocentrique.....	Rétrograde.

Quoiqu'on ne puisse rien conclure de général des résultats trouvés pour deux bolides, il n'est peut-être pas hors de propos de remarquer, en terminant, que le mouvement héliocentrique du bolide du 3 juin 1842 est *direct*, comme celui du bolide du 9 juin 1841; que, pour l'un et l'autre de ces bolides, le mouvement géocentrique est *rétrograde*; enfin, que si l'on adoptait entièrement l'observation, d'ailleurs très-bien faite, de M. Sauvanau, sur le bolide du 9 juin 1841, on trouverait pour exprimer les vitesses de ce dernier bolide des nombres presque absolument égaux à ceux trouvés plus haut pour le bolide du 3 juin 1842. Ainsi l'on aurait, dans ce cas,

	Pour le bolide du 9 juin 1841.	Pour le bolide du 3 juin 1842.
Vitesse apparente.....	77510,5	71288,8
Vitesse relative par rapport à la Terre....	77092,0	71085,6
Vitesse absolue dans l'espace.....	74019,0	71259,7

Les mouvements héliocentriques resteraient *directs* pour les deux bolides; les mouvements géocentriques resteraient aussi *rétrogrades*.

Quelques résultats extraits des observations météorologiques faites à Toulouse; par M. PETIT.

Température moyenne de Toulouse.

	Par les demi-sommes des températures journalières maxima et minima.	Par les eaux des fontaines publiques.	Par les eaux du puits de l'Observatoire.
1839....	+ 13°,68 centig.		
1840....	+ 13°,07		
1841....	+ 13°,30	+ 12°,77	+ 13°,04
1842....	+ 12°,86	+ 12°,97	+ 12°,52

Nombre de jours de gelée..... 25.

Hauteur moyenne du baromètre,

$748^{mm},17$.

Oscillation diurne du baromètre, de 9 heures du matin à 3 heures du soir,

$0^{mm},95$.

Quantité moyenne de pluie,

$0^{m},562$.

Nombre de jours de pluie..... 133.
Nombre de jours de tonnerre..... 16.

Note sur des expériences faites par une Commission de l'Institut royal des Pays-Bas, dans le but de vérifier la propriété attribuée à l'huile de calmer les vagues de la mer.

Les *Annales de Chimie et de Physique* du mois de mars 1842 contiennent un Mémoire de M. A. van Beek, sur la propriété qu'auraient les huiles de calmer les flots, et de rendre la surface de l'eau parfaitement transparente. Après avoir rapporté plusieurs témoignages pour prouver l'existence de cette faculté et son efficacité, l'auteur va jusqu'à émettre l'idée qu'on pourrait trouver, dans l'emploi de l'huile pendant les tempêtes, un moyen de protéger les digues et autres constructions maritimes contre la violence des vagues, en la versant sur l'eau, non loin des bords.

Une supposition aussi hardie et aussi singulière pouvait manquer d'attirer l'attention des savants; aussi l'Académie des Sciences de Paris vient-elle de nommer une Commission pour l'examiner. Mais à cette occasion, il ne sera ni sans utilité, ni sans intérêt pour nos lecteurs, de savoir que la même question a déjà été agitée en Hollande.

M. van Beek, qui est membre de l'Institut royal des Pays-Bas, fit, l'année dernière, dans l'une des séances de sa classe (celle des sciences), une proposition tendant à obtenir du gouvernement qu'il fît exécuter des expériences dans le but de se convaincre du pouvoir que l'huile aurait de préserver les digues contre la violence de la mer.

Cette proposition ne fut pas généralement approuvée. On choisit trois membres pour en examiner de plus près l'importance; mais à leur tour ces trois personnes ne s'étant pas trouvées unanimes dans les considérations et les avis qu'elles émirent, on pensa que, pour sortir d'embarras, le mieux était d'ajourner la délibération sur la proposition, mais de se procurer préalablement et de tout suite quelques

lumières positives sur la question même. En conséquence, on nomma une Commission de cinq membres, les chargeant de faire des expériences directes sur le pouvoir que l'huile pourrait exercer sur les vagues dans la proximité des côtes ; et c'est le rapport de cette Commission dont on va donner la communication.

La Commission nommée parmi les membres de la première classe de l'Institut royal des Pays-Bas, et chargée de faire des expériences sur le pouvoir qu'on attribue aux huiles et autres substances grasses de diminuer la violence des vagues, a l'honneur de faire parvenir ci-joint à la première classe, le rapport de ce qui a été exécuté et observé par elle à ce sujet.

La Commission, ayant choisi le village de Zandvoork, situé sur les bords de la mer du Nord, comme le lieu d'où elle partirait pour faire des expériences, convint de se réunir au premier jour orageux.

Elle se vit cependant obligée de changer d'avis et de fixer un jour quelconque, à cause de la saison (c'était au mois de juin) dans laquelle les tempêtes sont rares; et les coups de vent un peu forts n'étant même que de courte durée, il eût été impossible de se trouver réuni à temps au village indiqué. Elle s'y décida d'autant plus aisément, vu que s'il devait être reconnu que l'huile exerçât en effet sur une eau fortement agitée la puissance qu'on lui suppose, il devait être encore plus facile de reconnaître cette propriété sur une mer mise en mouvement par un vent de force moyenne. Cependant deux des Commissaires, se trouvant à la campagne un jour que le vent soufflait avec violence, firent un essai en versant une petite quantité d'huile sur l'eau d'un ruisseau, et observèrent un changement évident dans l'aspect et le mouvement de l'eau.

Un autre membre de la Commission avait fait le même jour un essai semblable sur la Spaarne (petite rivière près de Harlem), et avait obtenu le même résultat.

Encouragé par toutes ces observations, on fixa le

28 juin pour procéder aux expériences ultérieures.

Les Commissaires se réunirent le jour indiqué, à 9 heures du matin, à Zandvoort. Les uns se firent conduire sur mer à une petite distance du rivage, afin d'y verser l'huile et observer les résultats; les autres, restés à terre, et ne sachant ni en quels instants, ni en combien de fois l'effusion aurait lieu, devaient fixer leurs regards sur les vagues, qui du bateau roulaient vers la côte; par ce moyen, leur opinion, exempte de toute influence, pourrait être considérée comme d'autant plus impartiale.

Le vent était S.-O. et de force moyenne; la quantité d'huile versée à quatre reprises, savoir, à 9 heures 43, 45, 50, 54 minutes, était de 15 litres; la marée était montante, et ne devait atteindre qu'à 11 heures 21 minutes sa plus grande élévation.

Les Commissaires qui se trouvaient sur le bord de la mer n'ayant remarqué aucun effet qui dût être attribué à l'effusion de l'huile, non plus que ceux qui s'étaient occupés à la verser, on pouvait déjà considérer la question, si l'huile versée à une petite distance de nos digues pourrait les protéger contre la fureur des flots, comme résolue négativement.

Néanmoins les Commissaires crurent de leur devoir de faire une seconde expérience à une distance un peu plus grande de la côte. Deux d'entre eux se firent conduire au delà des brisants et y jetèrent l'ancre.

La distance fut évaluée par les rameurs à 300 mètres; la sonde indiqua 3 mètres environ, la mer était houleuse. Plus de la moitié de 15 litres d'huile fut versée, dans l'espace de cinq minutes (de quinze à dix minutes avant midi) sans que les Commissaires remarquassent le moindre effet en rapport avec l'objet de leur mission. Ils virent l'huile surnager sur l'eau, en partie réunie en taches d'une forme irrégulière, en partie s'étendant et formant une pellicule, en partie se mêlant à l'écume des vagues et partageant leur mouvement oscillatoire.

En retournant à terre, et au moment où l'on retraversait les brisants, les Commissaires firent verser le restant de l'huile sur l'eau, et ils peuvent attester que cette effusion n'apporta aucune diminution dans le mouvement des vagues, car ils en furent plusieurs fois mouillés abondamment.

Il est inutile d'ajouter que ceux qui étaient restés à terre n'avaient absolument rien remarqué qui pût être attribué à l'effusion de l'huile.

Après tout ce qui a été dit et écrit sur ce sujet, les Commissaires sont étonnés du résultat négatif de leurs expériences, et, se bornant à leur exposé, ils n'ajouteront aucune observation. Ils se croient cependant autorisés à dire, comme leur opinion personnelle, que l'idée de protéger nos digues par le moyen de l'huile n'est pas une idée heureuse.

Sur un nouveau procédé de polissage des plaques destinées à recevoir les images photographiques, procédé qui permet d'obtenir des résultats identiques tant que les circonstances extérieures restent les mêmes. (Lettre de M. Daguerre à M. Arago.)

Depuis la publication de mon procédé, je n'ai pu m'en occuper beaucoup. Les recherches auxquelles je me suis livré m'ont entraîné dans une route toute nouvelle, et les expériences qu'elles nécessitent n'ont d'analogie avec les précédentes qu'en ce qu'elles ont aussi lieu sur une plaque de métal. Cependant j'ai été tellement frappé dernièrement des résultats inégaux que présentent en général les épreuves, même celles des personnes qui s'en occupent spécialement, que je me suis décidé à chercher le moyen de remédier à ce grave inconvénient, que j'attribue à deux causes principales :

La première tient à l'opération du polissage, qu'il est physiquement impossible d'effectuer sans laisser à la surface de la plaque des traces du liquide et des autres substances qui servent à cette opération; le coton seul que l'on emploie, si propre qu'il puisse être, suffit pour laisser un voile de crasse sur l'argent. Cette première cause constitue déjà un obstacle très-grand au succès de l'épreuve, parce qu'elle retarde l'action photogénique, en empêchant l'iode d'être en contact direct avec l'argent.

La seconde consiste dans les changements de température de

l'air avec lequel la plaque se trouve en contact depuis les premières opérations jusqu'à celle du mercure. On sait que toutes les fois qu'un corps froid se trouve environné d'un air plus chaud, il en condense l'humidité. Il faut attribuer à cet effet la difficulté que l'on éprouve d'opérer dans un milieu humide, surtout lorsqu'on arrive à l'opération du mercure, qui demande, pour s'élever en vapeur convenable, une chaleur d'au moins 50 degrés centigrades.

Cette vapeur, qui échauffe d'abord l'air contenu dans l'appareil, produit sur le métal une buée qui affaiblit l'image. Il est bien évident que cette couche humide est très-nuisible, puisque si, par exemple, on fait tomber à plusieurs reprises la vapeur de l'haleine sur la plaque sortant de la chambre noire, la vapeur du mercure n'y peut plus faire paraître l'épreuve.

L'eau qui se condense, *même à la plus légère différence de température* entre la surface d'un corps et l'air environnant, contient en dissolution ou en suspension une matière non volatile, qu'on pourrait appeler *limon atmosphérique;* et dès que l'équilibre de température s'établit entre l'air et la surface du corps, la vapeur humide qui s'y était condensée se volatilise, et, y déposant le limon qu'elle contient, va se saturer dans l'air, d'une nouvelle quantité de cette substance impure.

Pour paralyser le plus possible cet effet, on peut tenir la température de la plaque plus élevée que celle de l'air qui l'environne pendant chacune des opérations. Mais il n'est pas possible de faire que cette chaleur atteigne 50 degrés pour qu'elle soit en rapport avec celle de la vapeur du mercure, puisque si la plaque est exposée à ce degré de chaleur après l'opération de la lumière dans la chambre noire, l'image est altérée.

J'avais d'abord essayé d'absorber l'humidité de l'air dans la boîte au mercure par les moyens usités, tels que la chaux, etc.; mais ces moyens sont insuffisants, et ne font que compliquer le procédé sans donner un grand résultat. Un autre moyen qui a été proposé, consiste à vaporiser le mercure sous la machine pneumatique; par ce procédé on évite, il est vrai, la buée sur la plaque, mais on supprime la pression de l'air, qui est indispensable à l'épreuve. Aussi les résultats ainsi obtenus manquent-ils toujours de pureté.

Voici le procédé auquel je me suis arrêté, parce qu'il est fort simple et qu'il obvie aux deux inconvénients que j'ai signalés plus haut, c'est-à-dire qu'il débarrasse, autant que possible, l'argent de toute crasse ou limon et qu'il neutralise l'humidité produite par l'élévation de la chaleur dans la boîte au mercure. Par le premier de ces deux effets, il augmente la promptitude, et par le second, il rend les lumières beaucoup plus blanches (surtout par l'application du chlorure d'or de M. Fizeau): ces deux effets sont toujours certains. La promptitude que donne ce procédé est à

celle obtenue jusqu'ici comme 3 est à 8; cette proportion est rigoureuse.

Ce procédé consiste à couvrir la plaque, après l'avoir polie, d'une couche d'eau très-pure, à la chauffer très-fortement avec une lampe à l'esprit-de-vin, et à verser ensuite cette couche d'eau de manière que sa partie supérieure où surnage le limon qu'elle a soulevé, ne touche pas la plaque.

Manière d'opérer.

Il faut avoir un châssis de fil de fer de la grandeur de la plaque, ayant à un de ses angles un manche, et au milieu, de deux côtés opposés, deux petits crampons pour retenir la plaque quand on l'incline. Après avoir placé sur un plan horizontal ce châssis, on y pose la plaque que l'on couvre d'une couche d'eau très-pure et en mettant autant d'eau que la surface peut en retenir. On chauffe ensuite très-fortement le dessous de la plaque, à la surface de laquelle il se forme de très-petites bulles. Petit à petit, ces bulles deviennent plus grosses et finissent par disparaître; on continue à chauffer jusqu'à faire bouillir, et alors on doit faire écouler l'eau. On commence par porter la lampe sous l'angle du châssis où se trouve le manche; mais, avant de soulever ce châssis, il faut chauffer très-vivement cet angle, et alors, en soulevant très-peu à l'aide du manche, l'eau commence immédiatement à se retirer. Il faut faire en sorte que la lampe suive, sous la plaque, la nappe d'eau dans sa marche et n'incliner que peu à peu, et juste assez pour que la couche d'eau, en se retirant, ne perde rien de son épaisseur; car si l'eau venait à se dessécher, il resterait des gouttes isolées qui, ne pouvant pas couler, feraient des taches en séchant, puisqu'elles laisseraient sur l'argent le limon qu'elles contiennent. Après cela, il ne faut plus frotter la plaque, dont l'eau bien pure ne détruit pas le poli.

On ne doit faire cette opération qu'au moment d'ioder la plaque. Pendant qu'elle est encore chaude, on la pose tout de suite dans la boîte à l'iode, et, sans la laisser refroidir, on la soumet à la vapeur des substances accélératrices. On peut conserver les plaques ainsi préparées un ou deux jours (quoique la sensibilité diminue un peu), pourvu qu'on place plusieurs plaques ainsi préparées en regard l'une de l'autre, à une très-petite distance et soigneusement enveloppées pour éviter le renouvellement de l'air entre les plaques.

Observations sur le polissage des plaques.

On ne saurait trop recommander de bien polir les plaques. C'est un des points importants pour obtenir une grande finesse; mais la pureté disparaît souvent lorsqu'on se sert de substances qui adhèrent à la surface de l'argent: tel est le peroxyde de fer (rouge d'Angleterre) dont on fait assez généralement usage pour donner le dernier poli. Cette substance semble à la vérité brunir et lui

donner un poli plus parfait; mais ce poli est factice, puisque réellement il n'existe pas sur l'argent, mais bien sur une couche très-mince d'oxyde de fer. C'est pour cette raison qu'il faut, pour polir, une substance qui n'adhère pas à l'argent; la ponce, que j'ai recommandée dans le principe, laisse moins de résidu.

Quant au liquide à employer, on peut se servir, pour les premières opérations, de l'acide nitrique à *cinq* degrés, comme je l'avais indiqué primitivement, mais pour les dernières il faut le réduire à *un* degré.

Le polissage à l'huile et le chauffage peuvent être supprimés.

Je profite de cette communication pour faire part à l'Académie des observations suivantes, que je dois à l'expérience.

La couche produite par les vapeurs *descendantes* de l'iode et des substances accélératrices forme avec l'argent un composé plus sensible que celui qu'on obtient par les vapeurs *ascendantes*. Je fais cette observation seulement pour constater un fait, car il serait difficile d'employer les vapeurs descendantes, à cause de la poussière qui pourrait tomber pendant l'opération et former des taches.

Tout le monde a pu remarquer la résistance qu'éprouve la lumière en passant à travers un vitrage blanc. Cette résistance est plus grande encore qu'elle ne le paraît, et doit être attribuée non-seulement au limon qu'on laisse sur le vitrage en le nettoyant, mais encore à celui qui s'y dépose ensuite naturellement. L'objectif de la chambre noire est certainement dans le même cas. Pour m'en assurer, j'ai mis l'objectif dans de l'eau froide que j'ai fait bouillir; je savais bien qu'il est impossible de le retirer sans que la couche de limon qui surnage à la surface de l'eau ne s'y dépose des deux côtés. Cette opération n'avait donc d'autre but que celui de faire monter la température du verre à 100 degrés, et alors j'ai versé immédiatement sur les deux côtés de l'objectif de l'eau bouillante bien pure pour entraîner le limon. En opérant de suite avec l'objectif ainsi décapé, j'ai encore augmenté la promptitude. Ce moyen présente trop de difficultés pour être mis en pratique; seulement il faut avoir soin de nettoyer l'objectif tous les jours.

Ce limon atmosphérique, qui est le fléau des images photogéniques, est au contraire l'âme des images qu'on obtient en contact ou à très-courte distance. Pour s'en convaincre on n'a qu'à décaper les deux corps qu'on veut mettre en contact avec l'eau bouillante comme je viens de l'indiquer, et à les tenir tous deux à la même température que l'air; on n'aura alors aucune impression, ce qui prouve évidemment que ces images n'ont aucun rapport avec la radiation qui donne les images photogéniques.

Du reste, j'avais remarqué depuis fort longtemps la différence qui existe entre ces images, puisque je l'ai signalée dans la Note que j'ai ajoutée au procédé de M. Niépce, page 44 de ma brochure publiée en 1839.

Composition de la poudrette fabriquée à Montfaucon;

Par M. Jacquemart.

L'échantillon a été pris au mois de mars 1833, au milieu d'un tas préparé pour la vente.

1°. La poudrette est une substance de couleur brune, sur laquelle on distingue quelques points blancs qui paraissent être des efflorescences salines. Elle répand une odeur empyreumatique, mais peu sensible; elle est humide et grasse au toucher; aussi se présente-t-elle sous la forme de petites agglomérations de la grosseur d'une noisette, et est-elle susceptible de devenir compacte par la pression, comme pourrait le faire une matière argileuse.

2°. La poudrette, pesée plusieurs fois, a donné, pour le poids de 1 litre, 650 à 670 grammes.

Détermination des quantités de matière sèche et de l'eau alcaline.

3°. 335 grammes ou $\frac{1}{3}$ litre de poudrette ont été mis dans une cornue en verre, communiquant à un ballon qui baignait dans de l'eau froide; au ballon était adapté un tube plongeant dans de l'eau; la cornue a été placée sur un bain de sable; la température a été soutenue, pendant quinze heures, à une température de 250 à 300 degrés: pendant la distillation il ne s'est dégagé aucune bulle de gaz, ce qui indique qu'il n'y a pas eu décomposition. Quelques gouttes d'une huile empyreumatique, dont l'odeur est celle de la poudrette, ont été distillées.

(A) Le liquide distillé pesait	176 grammes	ou	52,5 pour 100
La matière sèche.....	157		47,2 pour 100
	333		99,9

De l'alcali contenu dans la liqueur distillée.

4°. Le liquide (A) recueilli a une odeur ammoniacale très-forte; saturé par de l'acide sulfurique titré et très-faible, il donne lieu à une effervescence très-vive dès le commencement de la saturation, ce qui ferait supposer qu'il ne contient que du carbonate et non de l'alcali libre; ce liquide contient l'équivalent de 10^{gr},7 de sulfate d'ammoniaque cristallisé, soit 3,2 pour 100 du poids de la poudrette, et 6 pour 100 environ du poids de la liqueur distillée.

Sels ammoniacaux tout formés dans la poudrette.

5°. Cet essai ne donnait pas la quantité d'ammoniaque correspondante aux sels ammoniacaux, tels que les sulfates, phosphates, muriates, etc., etc., contenus dans la poudrette. Pour la déterminer, on a pris 40 grammes de la poudrette desséchée, on les a mis, avec 20 grammes de carbonate de soude et une certaine quantité d'eau, dans une cornue de verre dont ces substances n'occupaient qu'une faible partie; on a distillé lentement : le liquide recueilli, saturé avec de l'acide sulfurique titré, contenait en am-

moniaque l'équivalent de $0^{gr},42$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé; soit $0^{gr},49$ par 100 grammes de poudrette fraîche.

D'où, au total, les sels ammoniacaux tout formés qui se trouvent dans la poudrette, et dont les $\frac{7}{8}$ sont à l'état de carbonate, représentent 3,9 pour 100 du poids de la poudrette, en supposant que tous ces sels soient transformés en sulfate cristallisé.

On a répété cet essai en traitant directement 200 grammes de poudrette avec une dissolution de carbonate de soude, distillant et évaporant à sec. Le liquide distillé, saturé par l'acide sulfurique titré, a donné $6^{gr},7$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé; soit 3,4 pour 100 du poids de la poudrette : moyenne, 3,6 pour 100.

Calcination de la poudrette.

6°. Pour déterminer l'ammoniaque contenue dans les matières animales de la poudrette, on a calciné cette substance jusqu'à la chaleur rouge, et l'opération a été continuée jusqu'à cessation de dégagement de gaz, bien qu'on élevât la température. On s'est assuré, à chaque essai, que la cornue ne s'était pas fendue. La cornue de grès communiquait, à l'aide d'une allonge, à un ballon plongeant dans l'eau; un tube de sûreté, adapté au ballon, plongeait dans un vase contenant une dissolution acide correspondant à $3^{gr},4$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé.

Après chaque opération, on n'a démonté l'appareil que lorsqu'il était complétement froid, pour que le charbon n'éprouvât aucune altération. On opérait sur 100 grammes.

Les produits de la distillation sont:

1°. Un résidu charbonneux;

2°. Un liquide alcalin, sur lequel surnage une petite quantité d'une huile brune ayant l'odeur de la poudrette;

3°. Du gaz.

Le résidu charbonneux a été pesé, puis grillé et pesé de nouveau. Le liquide alcalin a été saturé par l'acide sulfurique titré, puis transformé en alun, pour mieux apprécier l'ammoniaque; car, pendant la distillation, il aurait pu se produire d'autres sels que du carbonate.

	Résidu charbonneux.	29,5	ou	29,5
	Liquide alcalin.....	58,0		59,8
	Partie volatile.....	12,5		10,7
		100,0		100,0
Ou bien,				
	Charbon.....	4,0		4,0
	Cendres.....	25,5		25,5
	Liquide alcalin.....	58,0		59,8
	Partie volatile.....	12,5		10,7
		100,0		100,0

La poudrette tenant 52,5 d'eau alcaline, on voit que les ma-

tières animalisées n'ont produit que $5^{gr},5$ et $7,3$ de liquide, ce qui porte le poids de la matière animale à 22 pour 100 sans les cendres.

Richesse ammoniacale de la poudrette.

7°. Les 58 grammes de liqueur alcaline sont saturés par une quantité d'acide représentant $6^{gr},4$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé, et produisant 48 grammes d'alun. (L'acide employé ne correspond qu'à $43^{gr},6$ d'alun.)

Les $59^{gr},8$ de liqueur alcaline sont saturés par une quantité d'acide représentant $5^{gr},75$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé, et produisant 44 grammes d'alun. (L'acide employé ne correspond qu'à 39 grammes d'alun.)

D'où il suit que les $\frac{11}{12}$ ou $\frac{10}{11}$ de l'ammoniaque obtenue sont à l'état de carbonate ou d'alcali.

On voit donc que la poudrette, décomposée par la chaleur rouge, donne l'ammoniaque correspondant à 46 grammes d'alun. Soit $6^{gr},86$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé, c'est-à-dire 6,86 pour 100 du poids de la poudrette fraîche.

On a vu plus haut que la poudrette contenait, en sels tout formés, et surtout en carbonate, l'équivalent de 3,6 pour 100 de sulfate d'ammoniaque cristallisé; d'où il résulterait que les matières animales ne produiraient que 3,26 pour 100 du poids de la poudrette en sulfate d'ammoniaque cristallisé; c'est-à-dire que, sur la totalité des produits ammoniacaux que peut produire la poudrette, 53 pour 100 sont à l'état de carbonate tout formé, et 47 à l'état de matière organisée.

8°. Le résidu charbonneux se compose de $13^{gr},5$ de charbon (sauf l'oxydation des cendres) et de $86^{gr},5$ de cendres.

9°. Les matières organisées de la poudrette donnent de l'ammoniaque correspondant à $3^{gr},26$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé pour 22 grammes de ces matières; c'est-à-dire 15 pour 100 de leur poids de sulfate d'ammoniaque cristallisé.

Emploi de la poudrette.

10°. On sème, par hectare de terre, de 18 à 25 hectolitres *combles* de poudrette pesant 78 kilogrammes environ par hectare comble. Soit donc, au total, 1400 à 2000 kilogrammes par hectare, et contenant

1°. En carbonate d'ammoniaque formé l'équivalent de.....	50,4 à	72	kil. en sulfate
2°. En matière organisée l'équivalent de.....	45,6	65	cristallisé.
Par hectare au total, l'équivalent de.....	96,0 à	137	*id.*

1 hectolitre de poudrette, 67 kilogrammes, contient l'équivalent de $4^{kil},59$ de sulfate d'ammoniaque cristallisé, dont 2,43 à l'état de carbonate.

L'hectolitre comble tient $\frac{1}{6}$ en plus.

Note sur une altération vermineuse du sang d'un chien, déterminée par un grand nombre d'hématozoaires du genre Filaire; par MM. Gruby et Delafond.

Les physiologistes et les anatomistes ont depuis longtemps constaté la présence de certains entozoaires dans le liquide nourricier des animaux à sang froid comme les grenouilles et les poissons. Dans les mammifères, on a même trouvé quelquefois des vers dans le sang; mais ces vers n'y étaient probablement parvenus qu'après avoir perforé les organes où ils s'étaient développés. Il est d'une haute importance, pour la physiologie, la pathologie et l'histoire naturelle, de démontrer, non-seulement l'existence de vers entozoaires dans le sang, mais encore de prouver leur circulation constante dans ce fluide, chez les animaux qui se rapprochent de l'homme. Or, comme la science ne possède encore aujourd'hui aucun exemple démontrant d'une manière absolue la circulation de vers dans le sang des mammifères, nous nous empressons de faire part à l'Académie de la découverte que nous avons faite d'entozoaires circulant dans le sang d'un chien d'une vigoureuse constitution, et dans un état apparent de bonne santé.

Ces vers ont un diamètre de $0^{mm},003$ à $0^{mm},005$ et une longueur de $0^{mm},25$. Le corps est transparent et incolore. L'extrémité antérieure est obtuse et l'extrémité postérieure ou caudale se termine par un filament très-mince. A la partie antérieure, on observe un petit sillon court de $0^{mm},005$ de long, qui peut être considéré comme une fissure buccale.

Par tous ses caractères, cette espèce d'*hématozoaires* se rattache *au genre filaire.*

Le mouvement de ces animaux est très-vif. Leur vie persiste même dix jours après que le sang a été retiré des vaisseaux et déposé dans un vase placé dans une température de 15 degrés centigrades. En examinant une goutte de sang sous la lentille du microscope, on voit ces hématozoaires nager par un mouvement ondulatoire entre les globules sanguins, se courber et se recourber, se tortiller et se détortiller avec beaucoup de vivacité.

Pour nous assurer si ces vers existaient dans tout le torrent circulatoire, nous avons examiné le sang des artères coccygiennes, des jugulaires externes, des capillaires de la conjonctive, de la muqueuse buccale, de la peau, des muscles, et partout ce liquide nous a offert des entozoaires.

Depuis vingt jours, nous ouvrons quotidiennement les capillaires de diverses parties de la peau, de la muqueuse buccale, et toujours nous constatons la présence de ces animaux.

Les urines, les matières excrémentitielles n'en contiennent point.

Le diamètre des globules du sang du chien est de $0^{mm},007$ à $0^{mm},008$, celui de la filaire est de $0^{mm},003$ à $0^{mm},005$. Il n'y a donc pas le moindre doute que ce ver puisse circuler partout où le sang doit passer. Nous estimons, d'après plusieurs recherches faites pour nous assurer de la quantité de sang existant dans les vaisseaux de chiens de taille moyenne, que le chien dont il s'agit a $1^{kil},500$ de sang en circulation. Or, une goutte de son sang pèse $0^{kil},067$, et dans cette goutte on constate ordinairement quatre à cinq filaires. Ce chien aurait donc plus de 100 000 de ces vers dans tout son sang.

Le nombre prodigieux de ces animaux doit d'autant plus étonner, que le chien paraît jouir d'une bonne santé. Cependant nous ferons remarquer que les entozoaires du tube digestif des chiens, les tænia, même en très-grand nombre, ne dérangent que rarement les fonctions vitales.

Depuis un an, nous avons examiné le sang de 70 à 80 chiens sans rencontrer la filaire, et, à dater de sa découverte, nous l'avons cherchée, mais en vain, dans le sang de 15 chiens.

Aujourd'hui nous avons l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie :

1°. Un dessin de la filaire du sang du chien ;

2°. Du sang renfermant de ces vers vivants ;

3°. Le chien dont le sang est vermineux ; et nous pourrons, si l'Académie le désire, faire une piqûre à la lèvre de l'animal et montrer, avec le microscope, la filaire qui circule avec le sang.

Description de l'arsénio-sidérite, nouvelle espèce d'arséniate de fer ; par M. Dufrénoy.

M. Lacroix, pharmacien à Mâcon, m'a communiqué, il y a plusieurs mois, des échantillons d'une substance fibreuse, d'un brun jaunâtre, trouvée dans la mine de manganèse de la Romanèche, près de Mâcon.

La disposition fibreuse de cette substance, jointe à son gisement, avait fait supposer qu'elle pouvait appartenir à du peroxyde hydraté de manganèse, dont la couleur a quelque analogie avec les échantillons de la Romanèche.

L'analyse que j'en ai faite n'a pas confirmé cette supposition ; elle m'a appris que la substance contenait de l'acide arsénique, du peroxyde de fer et de la chaux, et que c'était un arséniate double qui constituait une nouvelle fort différente, par sa composition et par ses caractères, des arséniates déjà connus.

Les proportions de ses éléments sont ;

		Oxygène.	Rapports.
Acide arsénique.....	34,26	11,8)	5
Oxyde de fer.....	41,31	12,66	6
Oxyde de manganèse.....	1,29	0,39	
Chaux.....	8,43	2,36	1
Silice.....	4,04	2,10	1
Potasse.....	0,76	"	"
Eau.....	8,75	7,99	3

qu'on peut représenter par la formule

$$3F^2Ar + CAr^1 + 3Aq... + S.$$

Dans cette formule, j'ai considéré la silice gélatineuse comme étrangère au minéral. L'analyse du calcaire de Champigny, près de Paris, qui contient jusqu'à 10 pour 100 de silice soluble dans les acides, sans le mélange de la moindre proportion d'alumine, celle du grès vert de Vouziers, donnée par M. Sauvage dans son important ouvrage sur la Géologie des Ardennes, qui nous apprend que cette roche contient 56 pour 100 de silice soluble dans une lessive de potasse caustique, prouvent avec certitude que la silice gélatineuse est mélangée mécaniquement avec des minéraux dont les proportions clairement définies ne peuvent admettre de silice en combinaison. La silice s'est donc trouvée fréquemment en dissolution dans les mêmes eaux qui déposaient de la chaux carbonatée; nous croyons qu'il en a été de même pour la substance de la Romanèche, qui se présente avec tous les caractères d'une concrétion, et que la silice gélatineuse y est également à l'état de mélange.

L'arsenic et le fer étant les deux éléments de cette nouvelle substance, je lui ai donné le nom d'*arsénio-sidérite,* qui les rappelle.

L'arsénio-sidérite forme des masses concrétionnées fibreuses, adhérentes sur la surface des tubercules de manganèse.

Ses fibres, larges et distinctes, peuvent se séparer comme celles de l'asbeste dure. L'arsénio-sidérite est tendre et s'écrase facilement par la simple pression des doigts. Sa couleur est d'un brun jaunâtre, qui devient plus foncé par l'exposition à l'air. Très-fusible au chalumeau, il donne à la fois les réactions de l'arsenic et celles des oxydes de fer.

Sa pesanteur spécifique est 3,52.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — MARS 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÉTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	747,90	+ 3,6		748,68	+ 5,0		749,41	+ 4,3		752,33	+ 2,1		+ 5,0	+ 2,3	Éclaircies.....	N. O.
2	756,28	+ 0,1		755,98	+ 2,9		755,83	+ 4,2		757,66	+ 0,8		+ 4,1	— 1,2	Très-nuageux.....	N. O.
3	758,16	+ 0,6		758,44	+ 1,0		758,41	+ 1,3		758,68	0,0		+ 1,8	— 1,8	Beau.....	N. E.
4	764,69	— 0,7		765,48	+ 0,5		766,30	+ 2,8		767,32	+ 1,6		+ 2,8	— 3,0	Beau.....	N. N. O. viol.
5	768,60	+ 3,5		768,25	+ 6,0		767,70	+ 5,4		767,62	+ 3,3		+ 6,1	+ 0,7	Couvert.....	N.
6	765,38	+ 2,4		764,17	+ 5,2		763,55	+ 4,8		763,27	+ 1,8		+ 5,5	+ 0,5	Couvert.....	N. E.
7	760,50	+ 1,6		760,33	+ 3,6		759,55	+ 5,2		759,88	+ 2,7		+ 5,7	— 1,4	Beau.....	N. E.
8	761,97	+ 1,8		761,58	+ 5,1		761,61	+ 6,9		763,50	+ 1,6		+ 7,0	— 0,8	Beau.....	N. E.
9	766,05	+ 2,4		765,80	+ 5,6		765,36	+ 5,9		765,96	+ 5,2		+ 6,0	+ 0,9	Couvert.....	N. E.
10	763,66	+ 3,6		762,60	+ 5,2		761,28	+ 5,0		760,37	+ 3,1		+ 5,7	+ 2,7	Couvert.....	N. N. E.
11	761,45	+ 3,5		760,97	+ 6,6		760,68	+ 8,2		760,98	+ 3,9		+ 8,4	+ 2,2	Beau	N. N. E. calm.
12	759,13	+ 4,3		757,60	+ 9,0		755,96	+ 9,0		754,69	+ 7,0		+10,0	+ 0,6	Nuageux	O.
13	752,88	+ 9,5		752,69	+11,3		751,89	+10,8		751,93	+ 6,4		+11,4	+ 5,8	Couvert	O. S. O.
14	749,32	+ 9,5		749,32	+11,5		750,19	+14,0		753,73	+10,6		+14,9	+ 5,4	Pluie	O.
15	755,03	+11,9		755,93	+13,0		756,55	+13,2		758,41	+11,6		+13,5	+ 9,5	Couvert	O. S. O.
16	759,03	+11,7		758,97	+12,6		757,98	+14,0		757,76	+ 9,5		+14,0	+ 9,1	Couvert	O.
17	756,20	+10,7		756,36	+14,8		754,68	+16,0		755,01	+11,1		+16,7	+ 3,6	Serein.....	S. E.
18	754,94	+14,0		754,40	+17,6		753,87	+19,6		753,97	+11,5		+20,0	+ 3,0	Serein.....	S. E.
19	753,57	+12,1		752,94	+16,0		752,08	+17,5		751,37	+12,4		+17,8	+ 6,0	Beau.....	E. S. E. calm.
20	748,99	+12,8		748,41	+16,6		747,01	+17,8		747,57	+11,4		+18,5	+ 7,5	Beau.....	S. E.
21	747,03	+13,4		745,80	+16,5		744,62	+17,4		744,09	+13,0		+18,8	+ 8,0	Nuageux.....	S. S. O.
22	744,66	+13,8		744,04	+18,1		743,32	+18,6		743,27	+13,4		+20,1	+ 9,2	Couvert	S.
23	746,49	+14,0		746,31	+16,0		745,38	+17,0		745,45	+14,1		+18,0	+ 8,8	Couvert	S.
24	746,67	+13,9		747,19	+16,7		747,16	+18,4		749,00	+13,6		+19,7	+ 9,4	Très-nuageux.....	S. S. E.
25	746,59	+11,1		745,87	+12,6		744,91	+14,3		745,42	+13,0		+14,5	+ 7,1	Couvert.....	E.
26	745,71	+ 7,5		745,64	+ 9,4		745,76	+10,2		745,97	+ 7,3		+11,2	+ 5,5	Beau	E. S. E.
27	746,96	+ 5,5		747,23	+ 7,2		747,26	+ 7,8		748,24	+ 6,7		+ 8,7	+ 4,3	Couvert.....	E. N. E.
28	748,26	+ 9,1		748,01	+11,7		747,61	+14,8		749,43	+10,8		+16,0	+ 2,9	Beau.....	N.
29	754,01	+10,2		754,79	+13,6		755,18	+14,6		756,83	+ 9,4		+15,5	+ 5,0	Beau.....	E.
30	756,39	+11,7		755,42	+15,8		754,44	+17,4		751,65	+12,6		+18,2	+ 3,1	Nuageux	S. S. E.
31	746,62	+12,7		746,64	+15,9		745,62	+12,6		748,08	+11,3		+16,0	+ 7,5	Couvert.....	E. S. E.
1	761,34	+ 1,9		761,13	+ 4,0		760,90	+ 4,6		761,66	+ 2,2		+ 5,0	— 0,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	755,05	+10,0		754,81	+12,9		754,09	+14,0		754,54	+ 9,5		+14,5	+ 5,3	... Moy. du 11 au 20	Cour. 0,410
3	748,13	+12,3		747,92	+15,3		747,29	+16,3		747,95	+12,5		+17,7	+ 7,1	... Moy. du 21 au 31	Terr. 0 422
	754,63	+ 7,8		754,41	+10,4		753,88	+11,3		754,49	+ 7,8		+12,0	+ 5,0	... Moyenne du mois.....	+ 8,0

Observations relatives aux recherches de M. MILLON, *sur l'action réciproque de l'acide nitrique et des métaux;*

PAR M. GAY-LUSSAC.

Les recherches de M. Millon ont été imprimées en une brochure de 47 pages; on en trouve aussi un extrait dans le *Journal de Pharmacie*, 3e série, tome II, page 179. Pour en donner une idée exacte et concise, j'emprunterai à M. Millon ses propres expressions :

« Dans le courant de mes recherches, j'eus lieu d'obser-» ver que l'acide nitrique affaibli, parfaitement pur, n'atta-» quait pas le cuivre, ainsi que plusieurs autres métaux, tels » que le mercure et le bismuth. Ce fait était nouveau: on » n'ignorait pas que l'acide nitrique, dans un très-haut de-» gré de concentration, n'attaquait pas quelques métaux, » le fer et l'étain, par exemple; mais ce même acide » affaibli était considéré comme un de leurs oxydants les » plus énergiques: il n'en est rien pourtant. La règle la » plus générale qu'on puisse établir, c'est que l'acide ni-» trique pur n'attaque pas les métaux, si l'on excepte tou-» tefois les métaux alcalins.

» On comprend que cette proposition exige des dévelop-» pements; je commencerai par l'exposition des faits que » j'ai eu lieu d'observer à l'égard du cuivre.

» Je me suis servi, dans mes expériences, de cuivre » rouge fondu et coulé liquide dans l'eau, de manière à » être réduit en grenaille.

» Un acide nitrique de 1,07 de densité n'attaque pas le » cuivre à la température de 20 degrés; mais si l'on fait » passer un courant de deutoxyde d'azote sur le cuivre re-» couvert de cet acide, ou mieux encore si l'on y verse » quelques gouttes d'une solution concentrée de nitrite de » potasse, l'attaque du cuivre commence, et dès qu'elle est » commencée, se propage durant plusieurs heures, pourvu

» que la quantité d'acide et de métal soit suffisante. Lorsque » l'action est ralentie, on peut la ranimer à l'aide d'une » nouvelle addition de nitrite..... Je décomposai au sein » même de l'acide du carbonate de chaux, du chlorure de » chaux, du sulfure de potassium : l'acide carbonique, le » chlore et l'hydrogène sulfuré se dégagèrent, sans provo- » quer la réaction. »

.....

« Mais quel est le produit qui résulte de l'action du » deutoxyde d'azote sur l'acide nitrique ? car, on le voit, » c'est là que réside le dernier terme du problème ; une » expérience bien simple résout la question. Si l'on fait » passer du deutoxyde d'azote dans de l'acide nitrique, et » qu'on porte ensuite la liqueur dans un mélange réfrigé- » rant, on peut la saturer par un alcali sans qu'il se dégage » du deutoxyde d'azote : il se produit un nitrite. Le deu- » toxyde d'azote, en présence de l'acide nitrique, ne con- » stitue donc pas une dissolution, mais une combinaison » réelle. C'est cet acide nitreux qui, à une température » variable, dans des conditions convenables pour la solu- » bilité, produit l'oxydation des métaux. On comprend » ainsi que le platine s'attaque en même temps que l'ar- » gent, lorsqu'on vient à traiter leur alliage par l'acide ni- » trique. Quant à la marche générale des oxydations que » j'ai décrites, elle s'explique sans peine : l'acide nitreux » forme des nitrites de cuivre, de mercure, d'argent, qui » sont détruits par l'acide nitrique à mesure qu'ils se for- » ment ; mais leur destruction donnant naissance à du deu- » toxyde d'azote, celui-ci reforme avec l'acide nitrique une » nouvelle quantité d'acide nitreux, d'où résultent une nou- » velle attaque et une nouvelle destruction. Ainsi se pro- » page le dégagement du gaz ; ainsi, tous les phénomènes » que je viens d'exposer, si singuliers dans leur premier » aspect, rentrent dans le cas bien simple d'un acide com- » posé d'azote et d'oxygène, cédant l'oxygène à un métal.

» Si dans tous les phénomènes décrits jusqu'à présent, je » n'ai pas prononcé le nom de fermentation métallique, » ce n'est pas que les analogies frappantes que tous ces phé- » nomènes présentent avec les fermentations organiques » m'aient échappé, elles viendront frapper tous les esprits; » mais je me suis abstenu avec intention. Les phénomènes » qu'on a groupés jusqu'ici sous le nom de fermentation, d'é- » rémacausie, de putréfaction, me semblent bien plutôt » rapprochés par leur marche extérieure et, pour ainsi dire, » par leur forme, que par leur nature même. Je me suis donc » efforcé de ne point entasser tous ces faits nouveaux avec » ceux qu'on adjoint aujourd'hui aux phénomènes organi- » ques. J'ai tâché, au contraire, de pénétrer dans leur in- » timité par tous les moyens dont la science dispose, et » d'arriver par leur analyse à les rattacher à ces faits supé- » rieurs et généraux, sur lesquels se fondent en définitive » toutes les analogies véritables, et auxquels en reviennent » toujours les phénomènes chimiques, qu'ils aient une ori- » gine minérale ou organique. »

Ainsi, le fait essentiel que M. Millon fait ressortir de ses recherches est bien évidemment celui-ci: Si l'on prend un acide nitrique impuissant à l'égard des métaux, du cuivre par exemple, tel que celui de 1,07 de densité, et qu'on lui ajoute un peu de nitrite de potasse ou d'acide hyponitrique, l'action commence aussitôt par l'acide hyponitrique qui oxyde le cuivre et le dissout; immédiatement après, l'acide nitrique s'empare de l'oxyde de cuivre et met de l'acide hyponitrique en liberté; mais celui-ci, attaquant le cuivre, produit du deutoxyde d'azote qui reforme avec l'acide nitrique une nouvelle quantité d'acide hyponitrique, etc., etc.; en sorte que l'acide nitrique, toujours inactif à l'égard du cuivre métallique, borne son action à la dissolution de l'oxyde de cuivre et à la régénération continuelle de l'acide hyponitrique. En un mot, l'action engagée par l'acide hyponitrique continue, et se propage à

la manière d'une fermentation; l'acide nitrique pur n'attaquerait pas les métaux, et lorsqu'il paraît les attaquer, c'est à l'acide nitreux qu'il contient qu'est due son action.

Voyons maintenant si les choses se passent réellement telles que le suppose M. Millon. Je n'entreprendrai pas avec lui de discussion sur l'ensemble de sa théorie; je me bornerai à l'exposé de l'expérience suivante.

J'ai d'abord préparé de l'acide nitrique à 1,07 de densité, semblable à celui de M. Millon; mais, ayant reconnu qu'il attaquait assez vivement la planure de cuivre, à la température de 12 degrés, je l'ai étendu successivement d'eau, et ce n'est que lorsque sa densité a été ramenée à 1,02 qu'il s'est montré sensiblement inactif à l'égard de la planure de cuivre. D'une autre part, j'ai pris de l'acide sulfurique concentré, que j'ai étendu de 8 à 9 fois son volume d'eau. J'ai mis alors, dans deux tubes de verre d'un même diamètre, des quantités égales de planure de cuivre; dans l'un d'eux, de l'acide nitrique inactif, et dans l'autre, autant en volume d'acide sulfurique affaibli. Les deux tubes ont aussitôt été placés, se touchant, dans le même bain d'eau froide, pour maintenir la température constante dans chaque tube. Les deux acides paraissant tout à fait inactifs à l'égard du cuivre, on a ajouté à chacun d'eux une même petite quantité d'acide hyponitrique, et aussitôt le cuivre a été attaqué de part et d'autre avec une rapidité remarquable; les deux liquides paraissaient opaques et mousseux par le grand nombre de petites bulles qui se dégageaient. L'action a continué pendant plusieurs heures, et constamment elle s'est montrée pour le moins aussi forte avec l'acide sulfurique qu'avec l'acide hyponitrique. Les quantités de cuivre dissoutes ont aussi été à peu près les mêmes.

Cette expérience me semble n'être pas très-favorable à la théorie de M. Millon; au moins exigerait-elle une explication. A mon avis, elle prouve simplement que l'acide

hyponitrique ou nitreux, comme on voudra, est moins stable que l'acide nitrique; que, même très-étendu, il oxyde le cuivre et beaucoup d'autres métaux, qui sont ensuite dissous par des acides complétement inactifs comme oxydants. Sans doute, d'après la grande instabilité de l'acide hyponitrique, on devra concevoir que lorsqu'il en existera dans de l'acide nitrique, c'est lui qui sera décomposé de préférence; mais on ne pourrait admettre, comme le voudrait M. Millon, que l'acide nitrique est inactif par lui-même, et qu'il ne devient actif que par la présence d'une petite quantité d'acide nitreux qui, ayant commencé l'action, la propagerait à la manière d'un ferment. Non-seulement, un tel rôle de l'acide hyponitreux à l'égard de l'acide nitrique n'est pas nécessaire, je dis même qu'il serait contraire à l'économie de la nature, qui ne procède jamais par détours. D'ailleurs, il est trop évident que l'acide nitrique, absolument exempt d'acide hyponitrique, peut commencer l'attaque des métaux, soit à froid, soit à une température plus ou moins élevée, et, s'il la commence, il doit pouvoir à plus forte raison la continuer.

Au reste, en présentant ces courtes observations, je suis loin de contester un mérite réel aux recherches de M. Millon, relatives à l'action de l'acide nitrique sur les métaux; je pense seulement que la plupart des faits singuliers qu'il a observés peuvent s'expliquer aisément sans rien laisser d'anomal.

Recherches sur les températures où les volumes spécifiques des différentes substances sont comparables;

PAR M. HERMANN KOPP.

On compare presque toujours les volumes spécifiques des diverses substances à une seule et même température; on a obtenu ainsi quelques résultats importants et qui paraissent offrir l'expression d'une loi simple. Je vais démon-

trer cependant que cette régularité n'est qu'apparente, en faisant voir que des rapports encore plus simples et plus nets peuvent être observés entre les volumes spécifiques, lorsqu'on les compare à des températures où ils sont effectivement comparables en toute rigueur.

En général, on cherche à déterminer s'il y a contraction ou dilatation dans une combinaison, en comparant la somme des volumes des parties constituantes au volume de la combinaison formée; ordinairement cette comparaison est faite pour une seule et même température, ou pour des températures peu différentes; mais en comparant dans ces conditions les volumes spécifiques des substances fluides ou solides, et en n'envisageant que les résultats les plus immédiats, la régularité des lois échappe souvent.

Ainsi, pour décider si dans l'alcool les parties constituantes (l'éther et l'eau) ont éprouvé une condensation, on cherche les volumes spécifiques de ces substances :

	Poids spécifique.		Poids atomique.	Vol. spécifique.
Éther.....	0,724 (12°,5)	Gay-Lussac	465,8	643,4
Eau.....	1,000 (12°,5)	Gay-Lussac	112,5	112,5
Alcool.....	0,79235 (17°,8)	Gay-Lussac	578,3	729,9

et l'on dit qu'il y a contraction, car la somme des volumes des parties constituantes est = 755,9 à 12°,5, et le volume de l'alcool formé n'est que 729,9 à 17°,8.

Mais si la comparaison des volumes spécifiques avait lieu à d'autres températures, la valeur de la contraction serait différente. Il est donc facile de voir qu'il y a dans cette comparaison quelque chose d'arbitraire; en effet, on n'est point autorisé à comparer les volumes spécifiques de différentes substances à une seule et même température, si une même variation thermométrique exerce une influence différente sur ces substances.

Évidemment une comparaison rationnelle des volumes spécifiques des corps ne peut être faite qu'à des températures où l'action de la chaleur est la même sur chaque substance. Désignons par *températures correspondantes*

les températures pour lesquelles des substances différentes subissent la même influence de la part de la chaleur. Pour les fluides, ces températures seront celles où la force élastique de leur vapeur est la même.

En comparant les volumes spécifiques des liquides à leurs points d'ébullition, ou en général à des températures où leurs vapeurs possèdent la même force expansive, on arrive alors à des résultats très-simples.

En partant des points d'ébullition de l'éther, de l'eau et de l'alcool déterminés par M. Gay-Lussac (pour une pression de $0^m,76$), et en déduisant des recherches de ce savant les volumes spécifiques de ces substances pour leurs points d'ébullition, on trouve:

Volume spécifique de l'éther à	$35^o,7$	$= 668$
Volume spécifique de l'eau à	100°	$= 117$
		785
Volume spécifique de l'alcool à	$78^o,4$	$= 782$

Dans ce cas, la somme des volumes des parties constituantes donne le volume de la combinaison formée; l'accord est parfait, car la petite différence entre 785 et 782 est de l'ordre des erreurs d'observation.

Nous venons de comparer les volumes spécifiques à des températures qui correspondent à une pression de 0,76 pour les vapeurs; essayons de les comparer à une autre pression. La force expansive des vapeurs de l'éther et de l'alcool n'est pas connue avec une grande certitude; cependant les données expérimentales sur ce point suffisent pour confirmer l'existence de la loi indiquée.

M. Gay-Lussac a trouvé que la vapeur de l'éther a une tension de $0^m,313$ à la température de 15 deg.; M. Schmidt, expérimentateur très-habile, a trouvé $16^o,5$ pour température correspondante à cette même pression. Nous nous arrêterons au nombre 16 degrés.

Pour la vapeur de l'eau, la température correspondante à cette pression a été trouvée de 77 degrés.

Quant à l'alcool parfaitement pur, je ne connais pas de

données expérimentales d'où l'on puisse déduire la température correspondante à cette pression. Ure a déterminé la force expansive des vapeurs pour un alcool dont le poids spécifique était = 0,813. D'après ses résultats, 57 degrés répondraient à la pression dont il s'agit. Je crois qu'on peut admettre ce résultat comme applicable à l'alcool anhydre, parce que le point d'ébullition de ce liquide ne varie que fort peu, par l'addition de quelques centièmes d'eau.

Mais en partant des données de M. Gay-Lussac, on a :

Volume spécifique de l'éther à	16 degrés	= 647
Volume spécifique de l'eau à	77 degrés	= 115
		762
Volume spécifique de l'alcool à	57 degrés	= 762

Ainsi, d'après cette comparaison, on peut dire : De même que la vapeur d'alcool contient la vapeur d'eau et la vapeur d'éther combinées sans condensation, de même aussi l'alcool liquide contient l'eau et l'éther liquides unis sans condensation (volumes égaux d'eau et d'éther).

La même régularité et la même simplicité qui distingue les combinaisons des substances gazeuses se reproduit encore pour les combinaisons des substances liquides, dès que l'on compare les volumes spécifiques de ces dernières à des températures correspondantes.

On peut supposer, avec beaucoup de vraisemblance, que l'alcool n'est pas le seul liquide qui satisfasse à cette loi, et que ces rapports peuvent s'étendre à tous les liquides. Nous nous contenterons pour le moment des exemples précédents, tout en reconnaissant qu'il en faudrait de plus nombreux pour donner à cette loi la force d'une démonstration rigoureuse.

Les résultats qu'on a trouvés pour la contraction, en comparant les volumes des substances à la même température, ne perdent néanmoins rien de leur importance.

Quant aux substances dont la tension à l'état de vapeur et à diverses températures n'est pas connue, on peut essayer

de les comparer à des températures également distantes de leurs points d'ébullition ; mais il ne faut pas oublier qu'une telle comparaison ne peut donner que des résultats approximatifs ; elle a cependant beaucoup d'intérêt dans certains cas, par exemple lorsqu'il s'agit de décider si le volume spécifique est le même pour plusieurs substances, dont les points d'ébullition diffèrent beaucoup. Cette identité du volume spécifique ne peut avoir lieu, en toute rigueur, que pour des températures correspondantes. Cela paraît expliquer pourquoi, par exemple, les volumes spécifiques du chlore, du brome et de l'iode n'ont pas été trouvés parfaitement égaux.

	Poids spécifique.		Poids atomique.	Volume spécifique.
Chlore....	1,33	Faraday	221,33	166,42
Brome....	2,97	Balard	489,15	164,68
	2,99	Lœwig		163,60
Iode.....	4,948	Gay-Lussac	789,15	159,49

La raison fort simple est qu'on a cherché le poids spécifique de ces substances pour la même température, ou au moins pour des températures peu différentes, quoique les points d'ébullition de ces substances diffèrent beaucoup entre eux. De là devaient naître des différences entre les volumes spécifiques, et des différences de l'ordre de celles que l'expérience a données. On a trouvé que le volume spécifique de l'iode était le plus faible, celui du brome un peu plus grand, et celui du chlore le plus grand ; or c'est précisément dans cet ordre que se suivent les points d'ébullition de ces substances et que doivent avoir lieu les différences, s'il est vrai que le volume spécifique de ces substances est le même pour des températures correspondantes.

On peut supposer avec quelque fondement que cette égalité du volume spécifique a lieu pour *toutes* les températures correspondantes. Ainsi, connaissant la dilatation de l'une des substances précédentes, on en peut déduire d'une manière indirecte celle des deux autres.

Nous pouvons démontrer plus rigoureusement l'existence de ce rapport lorsqu'il s'agit des corps solides, et notamment des métaux. Les résultats que j'ai obtenus à cet égard me paraissent mériter quelque attention, car ils établissent d'une manière irrécusable un rapport étroit entre la dilatation des différents métaux, ils fournissent un moyen de déterminer la dilatation pour des températures très-différentes, et ils ont même quelque intérêt pour reconnaître l'influence qu'on doit attribuer aux propriétés physiques des substances pour la détermination de leurs poids atomiques dans le sens chimique.

On attribue le même volume spécifique au cuivre, au fer, au manganèse, au cobalt, au nickel. A la vérité, les nombres trouvés par l'expérience diffèrent très-peu; cette différence n'est d'aucune importance pour le manganèse, le cobalt et le nickel, parce qu'il y a beaucoup de difficultés à se procurer ces métaux à un état de pureté parfaite et se prêtant en même temps à une détermination exacte du poids spécifique. Il n'en est pas de même pour le fer et le cuivre, dont on connaît la densité exacte. Or, il faut reconnaître que pour ces deux métaux, il existe une différence incontestable, quoique assez faible, entre les volumes spécifiques. D'après les données les plus authentiques, le volume spécifique du fer est $= 43,5$, celui du cuivre $= 44,2$, pour une température moyenne.

Cherchons la cause de cette différence. Le volume spécifique du fer et du cuivre est-il exactement le même? Nous le croyons. Mais pour quelle température? S'il y a égalité entre les volumes spécifiques de ces deux métaux, il faut que cette égalité ait lieu pour toutes les températures où l'influence de la chaleur sur ces deux métaux est la même. Or, les températures correspondantes pour le cuivre et le fer sont assez éloignées, à en juger par les points de fusion de ces métaux. On peut admettre, en effet, que les températures des points de fusion sont des températures corres-

pondantes, et on peut de plus, pour les corps solides, regarder des températures également distantes des points de fusion comme des températures correspondantes.

Ainsi, on ne peut pas comparer rigoureusement les volumes spécifiques du cuivre et du fer pour une même température moyenne, car alors la distance du point de fusion est plus grande pour le fer qu'elle ne l'est pour le cuivre. En comparant les nombres obtenus dans ces conditions, on a le volume spécifique du fer pour une température beaucoup trop basse, ou celui du cuivre pour une température beaucoup trop élevée. Par conséquent, on obtiendra ainsi pour le volume spécifique du cuivre un nombre supérieur à celui du fer.

L'égalité du volume spécifique ayant lieu pour ces métaux à toutes les températures correspondantes, les dilatations de ces mêmes métaux doivent être égales dans ces conditions.

D'après cela, la dilatation connue du cuivre de 0° à 100 degrés devrait être égale à celle du fer de $(T - t)$ à $(T - t + 100)$ degrés, T désignant le point de fusion du fer, t celui du cuivre.

Si les deux métaux qui possèdent le même volume spécifique ont des points de fusion très-voisins, ils devront avoir des dilatations égales entre les mêmes limites de température. Tel est le cas du platine et du palladium. Le volume spécifique de ces métaux est le même et $= 57$; les points de fusion ont été trouvés à peu près les mêmes. La dilatation linéaire du platine, entre 0° et 100 degrés, a été trouvée $= 0{,}00086$ par Borda; $= 0{,}00088$ par Daniell; $= 0{,}00098$ par Dulong et Petit; $= 0{,}00099$ par Troughton. Celle du palladium, entre les mêmes températures, a été trouvée $= 0{,}001$ par Wollaston. D'après ces données, on serait porté à croire que la dilatation de ces deux métaux est absolument la même; cependant la méthode ingénieuse employée par Wollaston pour déterminer la dila-

tation du palladium a démontré que la dilatation de ce métal surpasse celle du platine, mais de fort peu. Avec la même sûreté, nous pouvons en conclure que le point de fusion du palladium est un peu au-dessous de celui du platine.

Nous n'avons parlé, jusqu'à présent, que des métaux qui possèdent le même volume spécifique. Considérons maintenant les métaux dont le volume spécifique est différent. La différence entre les volumes spécifiques est-elle constante? Nous allons essayer de démontrer que cette différence est en effet constante pour des températures correspondantes.

Pour pouvoir appliquer ces considérations à tous les métaux, il faudrait connaître leur dilatation à toutes les températures, car les points de fusion des métaux diffèrent considérablement. Mais nos connaissances sur ce point sont bien imparfaites, elles se bornent à des limites de températures bien restreintes. Il nous est impossible actuellement de comparer les volumes spécifiques de l'or et de l'étain à des températures correspondantes. Pour faire voir cependant la régularité que suit la dilatation des volumes spécifiques des métaux en général, examinons des métaux dont les points de fusion s'accordent assez pour que nous puissions regarder les *mêmes* températures comme températures correspondantes.

L'étain, le zinc, le bismuth et le plomb ont des points de fusion assez rapprochés pour se prêter à cette comparaison et arriver à des nombres, sinon rigoureux, au moins approximatifs.

A une température ordinaire, le volume spécifique de l'étain est = 101, celui du zinc est = 58, plus faible par conséquent de 43. Par une élévation de la température de 100 degrés, le volume spécifique de l'étain devient 101,535 ou 101,633 (la dilatation linéaire pour cet intervalle ayant été trouvée = 0,00177 par Daniell, 0,00209 par Horner). Si le volume spécifique du zinc est toujours inférieur de 43, il faut qu'il devienne 58,535 ou 58,633 par une éléva-

tion de température de 100 degrés; la dilatation linéaire du zinc devra être 0,00307 ou 0,00364. Or, Smeaton a trouvé 0,00311, Horner 0,00297, Daniell 0,00298.

Le volume spécifique du bismuth est = 135; il surpasse de 34 celui de l'étain. Ce dernier, 101, devient pour un accroissement de température de 100° = 101,535 ou 101,633. Si la différence 34 est constante, il faut que le volume spécifique du bismuth pour cette température élevée soit = 135,535 à 135,663, que la dilatation linéaire du bismuth soit = 0,00132 à 0,00156. La seule expérience que je connaisse sur la dilatation de ce métal est celle de Smeaton; il a trouvé 0,00139.

Nous pouvons aussi déterminer la dilatation du bismuth en partant de la dilatation connue du zinc. Le volume spécifique du bismuth (135) surpasse de 77 celui du zinc (58). D'après les données expérimentales que je viens de citer, le volume spécifique du zinc devient 58,517 à 58,541 pour un accroissement de température de 100 degrés; si le volume spécifique du bismuth surpasse constamment celui du zinc de 77, il doit devenir par cette élévation de température 135,517 à 135,541; c'est-à-dire que la dilatation linéaire du bismuth doit être pour cet intervalle = 0,00128 à 0,00134, ce qui s'accorde encore avec l'expérience de Smeaton.

En comparant ainsi pour des températures différentes le volume spécifique du plomb aux volumes spécifiques des métaux précédents, on trouve un fait bien remarquable. Pour satisfaire à la loi précédente, il faut prendre pour le poids atomique du plomb la moitié du nombre adopté généralement. Le volume spécifique du plomb devient alors 57; il est moindre de 44 de celui de l'étain (101), et ne diffère de celui du zinc (58) que d'une unité. Par un accroissement de température de 100 degrés, le volume spécifique du plomb devient 57,475 à 57,496 (dilatation linéaire 0,00278 Daniell, 0,00290 Horner). Si les diffé-

rences du volume spécifique mentionnées sont constantes, la dilatation linéaire de l'étain doit être = 0,00157 à 0,00164, celle du zinc = 0,00273 à 0,00285. Ces résultats s'approchent encore beaucoup des nombres trouvés par l'expérience directe.

Il y a encore un autre groupe de métaux dont les points de fusion sont assez coïncidents pour que l'on puisse comparer leurs dilatations. Ce groupe embrasse le cuivre, l'or et l'argent.

Le volume spécifique du cuivre est = 44 ; il est plus faible de 21 que celui de l'or (65). Par un échauffement de 100 degrés, le volume spécifique du cuivre devient 44,226 à 44,227 (dilatation linéaire = 0,00171 d'après Horner, 0,00172 d'après Dulong et Petit et Daniell). Le volume spécifique de l'or dépassant le précédent de 21, il doit devenir pour la même élévation de température 65,226 à 65,727; la dilatation linéaire de l'or doit donc être 0,00116. Daniell a trouvé 0,00123, Lavoisier 0,00146.

Pour que l'argent satisfasse à la même loi, il faudrait faire subir à son poids atomique une réduction qu'aucune autre considération ne justifie. La plupart des chimistes admettent encore 1352 pour le nombre qui représente l'équivalent de l'argent. Or, il faudrait prendre le tiers de ce nombre pour le véritable poids atomique de l'argent, pour que le volume spécifique de ce métal eût la même dilatation que celui de l'or et du cuivre. En d'autres termes, il faut comparer le volume de 1 équivalent d'argent (130) au volume de 3 équivalents d'or (195) pour voir reparaître la loi indiquée. La différence des volumes est alors = 65. La dilatation linéaire de l'argent pour un intervalle de 100 degrés a été trouvée = 0,00191 par Lavoisier, = 0,00195 par Daniell ; le volume spécifique de ce métal devient donc par cet échauffement 130,745 à 130,761. Si la différence 65 est constante, le volume de 3 équivalents d'or doit devenir, pour la même élévation de température, 195,745 à

195,761 ; la dilatation linéaire de l'or doit donc être = 0,00127 à 0,00130, ce qui est encore confirmé par l'expérience.

Il m'a bien fallu donner ces calculs d'une manière un peu étendue, pour qu'on pût juger de l'écart entre les nombres trouvés et les nombres calculés. Nous avons fait voir que le calcul ne diffère jamais de l'expérience de quantités supérieures aux écarts des expériences elles-mêmes.

La loi en question pourra recevoir l'énoncé suivant : *Les volumes spécifiques des métaux* (peut-être ceux de tous les solides?) *ont la même dilatation pour des intervalles thermométriques correspondants;* ou *pour ces intervalles, les coefficients de dilatations sont en raison inverse des volumes spécifiques.*

Pour quelques métaux il faut prendre, au lieu du volume spécifique, un multiple ou un sous-multiple simple : ainsi pour le plomb $\frac{1}{9}$, pour l'argent $\frac{1}{3}$. A une autre époque on aurait peut-être vu dans cette loi un moyen de vérification des poids atomiques. Bien que les résultats auxquels on est conduit ne satisfassent pas tous aux convenances de la chimie, néanmoins le rapport indiqué me parait mériter quelque attention ; il ajoute aux connaissances que nous possédons sur la dilatation et les points de fusion des métaux.

Je vais maintenant donner les résultats obtenus dans un autre ordre, notamment pour les métaux dont les points de fusion diffèrent peu, et pour lesquels on peut considérer les mêmes températures comme températures correspondantes. Le produit de la dilatation par le volume spécifique (ou par un multiple ou un sous-multiple de cette valeur) devrait être à très-peu près constant pour tous les métaux possédant des points de fusion assez rapprochés pour pouvoir rentrer dans un même groupe ; ce produit devrait être rigoureusement constant, dans l'hypothèse où les points de fusion seraient absolument les mêmes et en supposant les déterminations de la dilatation exemptes de toute incertitude. Ces produits sont donnés dans la dernière colonne du tableau suivant :

SUBSTANCES.	POINTS DE FUSION.		DILATATION CUBIQUE DE 0° à 100°.		POUR UN ACCROISSEMENT DE TEMPÉRATURE DE 100°.	
PREMIER GROUPE : *Zinc, plomb, bismuth, étain* (points de fusion entre 340 et 230 degrés).						
Zinc.....	342°	Daniell.	0,00891	Horner.	1 volume spécifique = 58 se dilate de	0,517
			0,00894	Daniell.		0,518
			0,00933	Smeaton.		0,541
Plomb.....	334	Kupfer.	0,00834	Daniell.	½ volume spécifique = 57 se dilate de	0,475
	320	Daniell.	0,00861	Smeaton.		0,491
	325	Rudberg.	0,00870	Horner.		0,496
Bismuth.....	264	Rudberg.	0,00517	Smeaton.	1 volume spécifique = 135 se dilate de	0,698
Étain.....	227	Daniell.	0,00531	Daniell.	1 volume spécifique = 101 se dilate de	0,536
	230	Kupfer.	0,00582	Lavoisier.		0,588
			0,00651			0,658
	228	Rudberg.	0,00627	Horner.		0,633
DEUXIÈME GROUPE : *Or, cuivre, argent* (points de fusion entre 1400 et 1000 degrés environ).						
Or.....	1421°	Daniell.	0,00369	Daniell.	3 vol. spécifiques = 195 se dilatent de	0,720
	1200	Pouillet.	0,00438	Lavoisier.		0,854
Cuivre.....	1398	Daniell.	0,00513	Horner.	3 vol. spécifiques = 132 se dilatent de	0,677
	1050	Pouillet.	0,00516	Dulong et Petit.		0,681
Argent.....	1222	Daniell.	0,00573	Lavoisier.	1 volume spécifique = 130 se dilate de	0,745
	1000	Pouillet.	0,00585	Daniell.		0,761
TROISIÈME GROUPE : *Platine* et *palladium* (points de fusion 1700 degrés).						
Platine.....	1700	Clarke.	0,00258	Borda.	1 volume spécifique = 57 se dilate de	0,147
			0,00264	Daniell.		0,150
			0,00294	Dulong et Petit.		0,168
			0,00299	Troughton.		0,170
Palladium.....	1700	Vauquelin.	0,003	Wollaston.	1 volume spécifique = 57 se dilate de	0,171

Ce tableau démontre clairement la loi énoncée; les nombres de la dernière colonne coïncident sensiblement pour les métaux du même groupe; les différences sont de l'ordre des erreurs d'observations.

Quelques-uns des faits que je viens de passer en revue ont été déjà examinés par d'autres savants. Il faut citer M. Persoz, dans sa *Chimie moléculaire*, pages 223, 228 et 263, M. Schrœder, dans les *Annales de Poggendorff*, tome LII, pages 228 et 291.

Sur le développement de l'électricité dans le jet de vapeur d'une chaudière;

PAR M. ARMSTRONG.

(Extrait par M. Alluard du *Philosophical Magazine*, 1840, 1841-42-43.)

(La première partie de ces recherches a été imprimée dans ces *Annales*, 2e série, tome LXXV, page 328.)

Après avoir expérimenté sur les trois chaudières de la machine à vapeur de Cramlington, M. Armstrong pensa que le développement d'électricité provenait sans doute de la nature de l'eau qu'on employait, parce qu'avec de l'eau de pluie, il n'avait obtenu aucun signe d'électricité. Alors, il visita un grand nombre de machines à vapeur alimentées par des eaux très-différentes, et où la vapeur se produisait à des pressions très-variées. En s'isolant et tenant une tige de métal dans la vapeur qui s'échappait par la soupape de sûreté, il réussit toujours à obtenir des étincelles de $0^m,007$ à $0^m,013$ de longueur.

Il entreprit ensuite une série d'expériences sur une des locomotives du chemin de fer de Newcastle et de Northshields, dans le but de rechercher quelle quantité d'électricité se trouve dégagée dans un jet de vapeur, et quelle est la cause de ce développement d'électricité.

En se plaçant sur un tabouret isolé et tenant d'une main

une petite tige de fer au-dessus de la soupape de sûreté, quand la vapeur s'échappait librement et qu'on avançait l'autre main vers un corps bon conducteur, on obtenait des étincelles de $0^m,003$ de longueur. On remarqua bientôt qu'en élevant la tige métallique dans la vapeur, l'électricité augmentait, et que l'effet maximum ne se produisait qu'à la distance de $1^m,5$ ou $1^m,9$ de la soupape : alors les étincelles avaient $0^m,05$ de longueur. On obtenait même de petites étincelles en plaçant la tige à la distance de $0^m,6$ ou $1^m,0$ du jet de vapeur, et l'électricité retirée ainsi de l'air fut positive comme celle de la vapeur.

On attacha ensuite à la tige de fer un faisceau de fils terminés en pointes, de différentes longueurs, qu'on plaça dans le jet de vapeur. Cette tige était arrondie à l'extrémité qui se trouvait près de la main ; on en tira des étincelles de $0^m,11$ de longueur, qui se succédaient aussi rapidement qu'on put les compter. Des étincelles très-visibles furent encore produites en mettant les pointes dans une atmosphère très-claire, à $2^m,6$ de distance de la partie la plus proche du jet.

Dans toutes ces expériences, l'effet parut proportionné à la quantité de vapeur s'échappant de la soupape, toutes les autres circonstances restant les mêmes, et toute trace d'électricité disparut quand le jet de vapeur fut très-faible.

En enlevant rapidement la soupape dans l'obscurité, les bords du levier et de l'anneau de cuivre qui entourait la soupape parurent lumineux, mais cette lumière devint très-faible au bout d'une seconde.

Quelle est la cause de ce développement d'électricité? La vapeur est-elle électrique dans la chaudière, ou bien le devient-elle en passant à travers l'orifice, ou seulement lorsqu'elle arrive dans l'air? M. Armstrong, afin de décider la question, employa l'appareil suivant, *Pl. I, fig.* 1. A est un tube de verre qui pénètre dans le générateur, à travers le robinet B, vissé sur le sommet de la chaudière et garni

d'une boîte à étoupes pour empêcher l'issue de la vapeur entre le tube et le robinet. C'est un robinet adapté à la partie supérieure du tube de verre, et sur ce robinet est vissé un autre tube de verre D, terminé lui-même par un robinet E.

On comprend tout de suite l'usage de cet appareil. Si la vapeur ne change pas d'état électrique en sortant de la chaudière et en arrivant dans l'air, elle communiquera nécessairement de l'électricité positive au robinet isolé C, en traversant le tube. Si la vapeur se charge d'électricité par le frottement, ou par toute autre cause, dans le conduit où elle se dégage, elle ne pourra le faire qu'aux dépens du robinet C, qui, étant isolé, se chargera d'électricité négative. Enfin, si l'électricité se développe par la condensation ou l'expansion de la vapeur, ou par toute autre action s'exerçant au moment où la vapeur s'échappe dans l'air, le robinet C ne se chargera ni d'électricité positive, ni d'électricité négative.

Avant de fixer le tube de verre A, on laissa échapper la vapeur par le large robinet B, et le jet ne fut pas électrique. Ce résultat causa quelque surprise, et fit penser que si, dans l'une des premières expériences, l'on n'avait pas obtenu de l'électricité en mettant de l'eau de pluie dans la chaudière, on ne pouvait pas l'attribuer à la pureté de l'eau.

Le tube de verre inférieur fut d'abord adapté seul sans le tube D; on obtint un jet très-électrique qui communiqua de l'électricité positive au robinet C, d'où s'échappait la vapeur. Le tube D fut brisé en le vissant, de sorte qu'il n'en resta qu'une longueur de $0^m,08$ au-dessus du robinet C; dans ces circonstances, ce robinet continua à être très-fortement chargé d'électricité positive, et une lueur pâle apparut à de courts intervalles dans l'intérieur du tube entre le robinet et la chaudière.

Lorsqu'on eut remplacé le tube brisé par un autre, l'ap-

pareil se trouvant tel que la *fig.* 1 le représente, il n'y eut plus aucune trace d'électricité sur le robinet C, tandis que le robinet E fut électrisé positivement d'une manière très-intense; et lorsqu'on ferma un peu le robinet C, l'électricité du robinet E augmenta beaucoup. Enfin, l'on ne put constater dans aucune partie de l'appareil la présence de l'électricité négative. Comment l'électricité positive eût-elle été produite par l'expansion de la vapeur dans l'air? Il fallut renoncer à cette hypothèse.

En cherchant à accumuler de l'électricité positive sur le robinet supérieur, on vit des lames de lumière vaciller autour de la surface extérieure du tube, tandis que des rayons très-intenses de lumière électrique s'échappaient des angles du robinet, et les lames lumineuses qui enveloppaient le tube étaient accompagnées d'un bruit qu'on entendait distinctement au milieu du bruit de la vapeur en approchant l'oreille à une petite distance du tube.

Afin de constater qu'il n'y avait pas d'électricité libre dans la chaudière, on enleva le tube D, et l'on plongea dans la vapeur, à travers le robinet C et le tube A, un fil de métal terminé en pointe; on l'adapta de manière que la vapeur ne trouva plus aucune issue par le robinet C. Ce fil de métal, étant isolé par le tube de verre, et communiquant avec le robinet isolé C, devait rendre ce robinet électrique, si la vapeur était électrisée dans la chaudière; mais il fut impossible de découvrir la moindre trace d'électricité sur ce robinet.

On mit ensuite à la place du tube D un autre tube d'une section dix fois plus grande, de sorte que la vapeur se trouvait à une basse pression avant de s'échapper dans l'air. Le jet se montra tout aussi fortement chargé d'électricité qu'auparavant; ce qui indique que le développement de l'électricité ne dépend pas de la force avec laquelle la vapeur se précipite dans l'atmosphère.

L'absence complète d'électricité négative ne permettant

plus d'attribuer le phénomène à l'expansion de la vapeur, il ne restait plus qu'à supposer que la condensation, qui se faisait dans le jet, mettait en liberté l'électricité que la vapeur avait absorbée pendant l'évaporation de l'eau. Ce qui rendait cette hypothèse probable, c'est qu'on avait observé que la partie opaque du jet abandonnait le plus d'électricité, et on l'attribuait à ce que l'humidité de la vapeur donnait à cette portion du jet un pouvoir conducteur plus considérable, ce qui la rendait propre à abandonner plus promptement son électricité. Alors des expériences furent faites dans le but d'isoler la chaudière, et de condenser entièrement la vapeur.

Pour isoler la chaudière, on éleva la machine à $0^m,16$ au-dessus des rails, et ses roues furent placées sur quatre isolateurs. Chaque isolateur consistait en trois pièces de bois distinctes, couvertes de poix, et séparées entre elles par des couches de poix et de papier gris; la pièce du milieu était plus large que les deux autres. La *fig.* 2 donne le dessin de l'un d'eux.

La chaudière étant remplie d'eau et chauffée, on n'obtint aucune trace d'électricité sur la machine tant qu'on ne donna pas une issue à la vapeur. Mais le moindre jet suffit pour charger la chaudière d'une quantité sensible d'électricité négative, et cette quantité devint considérable lorsqu'on laissa échapper librement la vapeur. Les étincelles ne dépassèrent jamais $0^m,027$ en longueur; mais elles furent très-grandes et très-brillantes, et produisirent les mêmes effets qu'une batterie électrique. Ainsi, lorsqu'elles n'avaient que $0^m,013$ de longueur, elles pouvaient facilement mettre le feu à une pièce de coton garnie de résine en poudre.

On prit le plus grand soin de s'assurer si la quantité d'électricité dégagée dépendait de la *densité* de la vapeur dans la chaudière; on trouva que l'électricité négative de la chaudière augmentait *un peu* avec la pression, tandis que

l'électricité positive recueillie par le conducteur plongé dans le jet de vapeur augmentait *énormément* lorsque la densité de la vapeur s'accroissait. A la fin des expériences, quand le feu fut éteint et qu'il n'y eut plus qu'une pression de 3 à 4 kil. par pouce carré, on cessa de pouvoir tirer des étincelles du conducteur tenu dans la vapeur, tandis que la chaudière en donna jusqu'à ce que toute la vapeur fût dégagée. Il semble résulter de là qu'un jet de vapeur n'est réellement pas plus électrique quand la vapeur est sous une forte pression que lorsqu'elle est sous une faible pression, mais que l'électricité est plus condensée dans un jet à haute pression.

L'isolement de la chaudière avait diminué la quantité d'électricité positive de la vapeur, mais moins qu'on s'y était attendu.

On adapta ensuite à la chaudière l'appareil suivant, *fig.* 3, pour rechercher si la vapeur est électrique avant de s'échapper, lors de l'isolement de la chaudière, ou pendant sa communication avec le sol.

Un tube de verre A, muni d'un robinet C, fut adapté à la chaudière, comme il a été décrit plus haut, et un autre tube de verre B, long de $1^{m},3$, fut attaché au robinet, et supporté, à son autre extrémité, par un tabouret isolant. On joignit au tube B un petit cylindre de cuivre D portant dans son intérieur plusieurs fils métalliques terminés en pointe, comme l'indique la section *fig.* 4, et on ajouta à ce cylindre un troisième tube de verre E, de manière à étendre le conduit que devait traverser la vapeur. Un fil de métal, avec des pointes en forme de fourche, fut fixé au sommet du tube E pour réunir l'électricité du jet, et à ce fil fut suspendue une paire de balles de sureau. On attacha une autre paire de ces balles à un fil métallique vissé dans le cylindre de cuivre. Le cylindre et une grande partie de chacun des tubes furent enveloppés de flanelle, afin d'empêcher la condensation autant que possible. On fit

d'abord communiquer la machine avec le sol au moyen d'une barre de fer; on ouvrit le robinet, et un courant de vapeur mêlée d'eau s'échappa du tube E. Alors toutes les balles de sureau restèrent à leur place, l'électricité se trouvant sans doute enlevée par l'eau qui s'échappait avec la vapeur. Les tubes s'échauffant, cette eau diminua beaucoup, et les deux paires de balles divergèrent un peu par électricité positive, les supérieures un peu plus que les inférieures; mais en fermant en partie le robinet, toutes les balles divergèrent trois fois plus que lors de son ouverture complète, et reprirent leur position primitive au bout d'une minute.

On enleva la barre de fer de manière à isoler de nouveau la chaudière; la machine redevint fortement négative, en laissant la vapeur s'échapper par la soupape de sûreté. On ouvrit complétement le robinet, et les deux paires de balles divergèrent fortement par électricité *négative;* en diminuant l'issue de la vapeur par la soupape et fermant en partie le robinet, les balles supérieures se montrèrent *positives*, et les inférieures *négatives*. Lorsque la sortie de la vapeur par la soupape fut tout à fait arrêtée, et que le robinet fut complétement ouvert, les balles des deux paires restèrent réunies; mais en ouvrant un peu le robinet, elles divergèrent quelques instants par électricité positive, et cette divergence fut aussi considérable que précédemment, la chaudière étant en communication avec le sol.

Il est important de noter que lorsque les balles étaient repoussées par électricité *négative,* elles s'abaissaient beaucoup quand on touchait le robinet avec la main; mais lorsqu'elles divergeaient par électricité *positive,* on ne produisait aucun effet en touchant le robinet. Ce résultat conduirait à supposer que l'électricité positive manifestée par les balles inférieures était amenée au cylindre par le jet de vapeur.

M. Armstrong a beaucoup varié ses expériences; nous

ne rapportons que les principales et les plus importantes. Nous laissons aussi de côté toutes les hypothèses auxquelles il s'est livré, hypothèses qui acquéraient plus ou moins de probabilité par les résultats successifs qu'il trouvait. On verra plus tard que la plupart des circonstances de ces expériences peuvent s'expliquer facilement en rapportant le développement de l'électricité au frottement, dont il a parfaitement démontré l'influence.

Il fut naturellement conduit à rechercher si un jet d'air comprimé présenterait les mêmes effets électriques qu'un jet de vapeur. Il condensa de l'air sous la pression de huit atmosphères dans un très-fort réservoir de la capacité de 6 quarts (6,81 litres); il isola ensuite ce réservoir et laissa échapper l'air par un tube de verre qu'il avait préalablement fixé à cet appareil. Les premières expériences, qui furent faites par un temps très-froid, donnèrent des résultats très-variables et peu concordants. Le réservoir se trouva chargé d'électricité, quelquefois en quantité si considérable, qu'on put en tirer des étincelles de $0^m,007$ de longueur, tandis que d'autres fois il présenta à peine des traces d'électricité, et même souvent il fut impossible d'en constater la présence. L'électricité du jet d'air fut positive chaque fois qu'on en détermina la nature; mais celle du réservoir fut en général négative et quelquefois positive. Il s'en produisit plus abondamment avec le réservoir froid et un peu humide, qu'avec le réservoir chaud et sec.

D'autres expériences, faites par un temps doux et humide, furent plus uniformes dans leurs résultats. Alors l'électricité du réservoir fut constamment négative, et son intensité varia très-peu. Le réservoir reposant sur le sol, le jet d'air se montra toujours positif; mais lorsqu'il fut placé sur un support isolant, il arriva souvent, surtout quand il était humide, que les lames d'or d'un électroscope, communiquant avec le jet d'air par un conducteur métallique, s'écartèrent par électricité positive, puis s'abais-

sèrent, et divergèrent de nouveau, mais par électricité négative. Quelquefois ce ne fut que quand l'air s'était presque complétement échappé, que les balles de sureau suspendues au réservoir et les feuilles d'or de l'électroscope divergèrent brusquement, et l'on entendit un son particulier qui indiqua que des gouttes d'eau étaient projetées du tube que traversait l'air en s'échappant. Souvent ce son ne se produisit qu'*après* le dégagement de l'électricité, mais ordinairement il indiquait l'instant où les feuilles de l'électroscope divergeaient, dans les cas où l'électricité ne s'était pas encore développée.

Un jet d'air sec sortant du réservoir isolé donna des effets presque aussi intenses; il avait été desséché par de la potasse caustique qu'on avait laissée dans l'appareil pendant douze heures. Du reste, que l'air fût humide ou sec, il était nécessaire que le jet fût rapide. Les effets les plus intenses ont été produits en maintenant le robinet complétement ouvert.

M. Armstrong, désirant varier facilement les circonstances de ses expériences, fit construire un appareil de petites dimensions. Cet appareil, *fig.* 5, consiste en une chaudière cylindrique à fortes parois, et un fourneau où se place verticalement la chaudière, de manière à ce qu'elle soit exposée de tous côtés à l'action de la chaleur. La chaudière a $0^m,812$ de profondeur et $0^m,108$ de diamètre à l'intérieur; elle est en bronze ou métal à canon. Le fourneau est isolé par des pieds de verre.

La *fig.* 5 représente cet appareil en entier. AA est une section verticale du fourneau; B est la chaudière; C une soupape de sûreté; D un tuyau de cuivre qui sort de la chaudière au travers d'une boîte à étoupes E, puis pénètre dans le fourneau, tourne trois ou quatre fois autour de la chaudière un peu au-dessus du combustible, sort du fourneau à la partie supérieure, et se termine par un robinet F d'où s'échappe la vapeur, après s'être desséchée en passant

dans le conduit de cuivre qui se trouve chauffé. On peut enlever ce conduit, et adapter à la chaudière un simple tube de verre muni d'un robinet. On s'est servi de coke pour combustible.

L'évaporation étant de 1 gallon ($2^{kil},350$) par heure, et la pression de 49 kilogr. par pouce carré, on put charger avec cet appareil une bouteille de Leyde, de manière à donner une commotion assez forte. On la chargeait en mettant le bouton en contact avec la chaudière ou le fourneau.

On ne tarda pas à remarquer que le jet de vapeur et la chaudière ne restaient pas chargés, l'un d'électricité positive, l'autre d'électricité négative ; mais que leur état électrique changeait. Dans quelles circonstances s'opérait ce changement ? En fermant la porte du fourneau afin de produire une augmentation de température dans la partie supérieure de la chaudière où se trouve la vapeur, l'électricité *négative* de la chaudière, et l'électricité *positive* de la vapeur commençaient à s'affaiblir, puis disparaissaient, et l'électricité *positive* apparaissait peu à peu dans la chaudière, et l'électricité *négative* dans la vapeur. Lorsque la quantité d'eau diminuait dans la chaudière, ce qui favorisait l'élévation de température de sa partie supérieure, ce changement d'état électrique se produisait encore.

Examinons maintenant les effets de la pression, dans le cas où la vapeur est positive, puis dans le cas où elle est négative.

D'abord on enleva la soupape et on laissa la vapeur se dégager librement ; il n'y eut d'électricité développée que par la combustion du coke, ce qu'on constatait avec un électromètre condensateur. En rétablissant la soupape et opérant sous une pression de $0^{k.},49$ par $0^{m.q.},027$, l'électroscope à lames d'or en communication avec la chaudière donna des signes d'électricité évidemment distincte de celle que produisait la combustion. Dès qu'on augmenta

un peu la pression, l'électricité dégagée s'accrut aussi, et sous une pression de $1^{k\cdot},47$ par $0^{m\cdot q\cdot},027$, on put tirer cinq à six étincelles par minute de la chaudière. Pour obtenir un dégagement double d'électricité, il fallut porter la pression à $7^{k\cdot},35$; pour un dégagement triple, il fut nécessaire de la porter à $24^{k\cdot},47$; pour un dégagement quadruple, on fut obligé d'aller jusqu'à $122^{k\cdot},47$. La crainte d'explosion empêcha d'augmenter davantage la pression.

Les effets de la pression, lorsque la vapeur est négative, furent très-variables. Nous noterons seulement la circonstance la plus remarquable: c'est qu'en augmentant beaucoup la pression, la chaudière reprenait de l'électricité négative pendant quelques minutes, et redevenait enfin positive.

On sait que la vapeur est plus électrique quand elle est soumise à une haute pression qu'à une basse pression, et que la partie du jet qui renferme la plus grande quantité d'électricité est celle où la vapeur est le moins condensée. Les effets tendant à faire attribuer le développement de l'électricité à la *dilatation* de la vapeur, M. Armstrong tenta une nouvelle expérience, afin de lever tous les doutes. Au robinet F qui termine le tuyau de cuivre, il attacha un cylindre métallique, qu'il maintint assez fortement chauffé pour empêcher la vapeur de s'y condenser. Ce cylindre fut percé à l'une de ses extrémités d'un très-grand nombre de trous, par lesquels devait passer la vapeur, après s'être dilatée dans le cylindre de manière à sortir avec une densité à peine supérieure à celle de l'atmosphère. En faisant l'expérience ainsi, la vapeur se montra tout aussi chargée d'électricité qu'auparavant. L'*expansion* de la vapeur n'était donc pas la cause du dégagement de l'électricité; car la vapeur, devenant électrique dans le cylindre, aurait abandonné son électricité en passant à travers les trous, et se serait trouvée neutre.

M. Armstrong remarqua bientôt que la tendance de la vapeur à se charger d'électricité négative au lieu d'électricité positive augmentait à mesure qu'il continuait à se servir de son appareil, jusqu'à ce qu'enfin l'électricité positive n'apparût plus que rarement dans le jet, même quand les circonstances les plus favorables à sa production se trouvaient remplies.

Attribuant d'abord cet effet à l'oxydation progressive du métal en contact avec l'eau, il examina l'intérieur de la chaudière et n'aperçut aucun changement. Après l'avoir lavée à l'eau, la vapeur fut encore négative. Ensuite il la lava avec une faible dissolution de potasse, et le jet de vapeur fut positif; il y a plus, la quantité d'électricité produite s'était tellement accrue, qu'on pouvait tirer de l'appareil au moins 30 étincelles de $0^m,015$ de longueur par minute. Il essaya alors l'effet de diverses substances, et obtint les résultats suivants : La soude comme la potasse rendit la vapeur positive, mais pas avec autant d'intensité; la chaux produisit un effet semblable, mais faible. Une petite quantité d'acide nitrique et de nitrate de cuivre chargea la vapeur d'électricité négative. L'acide muriatique et l'acide sulfurique furent sans effet. Avec un excès de potasse, de soude ou de chaux, il y eut projection d'eau dans la vapeur, et l'électricité disparut à peu près entièrement.

Les effets obtenus avec de l'eau qui contient un peu de potasse donnèrent l'idée de faire une machine électrique avec une machine à vapeur. Nous indiquerons plus tard comment ce projet fut réalisé.

Jusqu'ici, M. Armstrong n'était pas parvenu à démêler dans toutes ses expériences la cause du développement de l'électricité. Mais en réfléchissant aux divers procédés qu'il avait successivement employés, il vint à penser que peut-être les précautions qu'il avait prises pour isoler de la chaudière le robinet de l'orifice n'avaient pas été assez grandes. En rendant l'isolement plus complet, il arriva en

effet à constater que l'électricité est développée à l'*endroit* où la vapeur éprouve du *frottement*. Son appareil fut ainsi modifié, *fig.* 6.

On adapta à une chaudière isolée l'une des extrémités du tube de verre A qui fut placé horizontalement; à son autre extrémité fut fixé un robinet C, d'une ouverture bien plus petite que le diamètre intérieur du tube; et pour éviter toute communication d'électricité entre la chaudière et le robinet, par le dépôt d'humidité sur la surface intérieure du verre, on entoura une partie du tube d'un cylindre de fer qu'on chauffa au rouge, et qui est représenté en B. On attacha au robinet un second tube de verre D, par lequel s'échappait la vapeur. En ouvrant le robinet, le jet de vapeur se montra, comme à l'ordinaire, électrisé positivement; mais la chaudière, qui dans toutes les expériences précédentes, s'était chargée d'électricité contraire à celle de la vapeur, resta *neutre*, et le robinet fut, à la place de la chaudière, électrisé négativement. Quand on dit que la chaudière resta neutre, il faut entendre qu'elle le fut autant que le permettait la difficulté d'arrêter complétement le passage de l'électricité entre elle et le robinet. Un peu d'électricité se montra dans la chaudière, mais il n'y a aucun doute sur son origine, car en touchant le robinet avec un fil de métal, l'électricité de la chaudière disparaissait tout à fait, tandis qu'en touchant la chaudière, l'électricité du robinet diminuait à peine; et en établissant une communication entre la chaudière et le robinet, la chaudière s'électrisait négativement aussi fortement qu'à l'ordinaire.

Il était clair alors que l'électricité se produisait à l'endroit du robinet où s'exerçait surtout la force du courant à cause du rétrécissement du conduit.

On enleva ensuite le second tube de verre D, afin que la vapeur s'échappât directement du robinet; celui-ci continua à s'électriser négativement, précisément comme auparavant.

La chaleur du cylindre de fer occasionna quelquefois la rupture du tube qui le traversait, et il en résulta plusieurs explosions; mais on peut les éviter, car on obtient des résultats assez décisifs, en enveloppant seulement une partie du tube, près de la chaudière, dans un cylindre de $0^m,080$ de diamètre, qu'on remplit de laine ou de toute autre matière semblable.

Voici quelques résultats curieux relativement aux changements qui, sous certaines conditions, s'opérèrent dans les états électriques de la vapeur et du vase. Quand la chaudière de bronze était neuve, et que sa surface intérieure était rugueuse et oxydée, l'électricité de la vapeur était toujours positive, pourvu qu'aucune substance corrosive ne fût mêlée à l'eau; mais quand le générateur eut été travaillé, de manière à rendre sa surface polie, la vapeur s'électrisa négativement, bien qu'il n'y eût rien dans l'eau pour produire cet effet. En couvrant d'étain l'intérieur du générateur, la vapeur resta toujours électrisée négativement. Avec une chaudière de fer, l'électricité de la vapeur resta invariablement positive, à l'exception du cas qui vient d'être mentionné. La potasse et la soude, qui dans le générateur de bronze tendaient à augmenter si fortement l'électricité positive de la vapeur, parurent n'avoir que peu d'influence.

M. Armstrong, comme nous l'avons déjà dit, avait proposé l'emploi d'une chaudière à vapeur comme machine électrique. Il chercha à réaliser lui-même ce projet, et réussit bientôt à construire un appareil qui donne bien plus d'électricité qu'une excellente machine électrique d'un plateau de 1 mètre de diamètre. En comparant, au moyen d'un électromètre, les quantités d'électricité fournies par son appareil et celles données par cette machine, dont le plateau faisait 70 tours en une minute, il trouva que la chaudière donnait au moins sept fois plus d'électricité que la machine. Voici la construction de son appareil.

La chaudière est un cylindre de fer, arrondi à ses extrémités, d'une longueur de $1^m,20$, et d'un diamètre de $0^m,17$. Elle repose sur une grille de fer où se trouve le foyer, et tout l'appareil est soutenu par des pieds de verre qui l'isolent. Cette manière de chauffer est très-incommode et ne suffit pas pour donner un jet continu de vapeur. On tire l'électricité de la chaudière, en ayant soin de faire communiquer la vapeur avec le sol par des conducteurs métalliques. Malgré la perte considérable d'électricité qui se fait à cause de sa grande tension, par les cendres, par le courant d'air du foyer et par les parties angulaires, on tire des étincelles de $0^m,33$ de longueur, qui se succèdent avec une très-grande rapidité. Pour obtenir beaucoup d'électricité, il est nécessaire que la vapeur, en s'échappant, soit mêlée d'un peu d'eau.

Le conduit qui donne issue à la vapeur est disposé de la manière suivante : Le canal de sortie est pratiqué dans une pièce de bois très-dur, comme de l'ébène; et pour fixer facilement cette pièce, on lui donne la forme d'un bouchon, *fig.* 7. A sa partie inférieure est adaptée une petite pièce de cuivre, ainsi qu'on le voit dans la même figure. La *fig.* 8 représente une section longitudinale, et montre le canal qui traverse le morceau de bois, et la disposition intérieure de la pièce de cuivre. Les flèches indiquent le trajet de la vapeur passant d'abord par la fente latérale de la pièce de cuivre, qui a $0^m,03$ de largeur, et ensuite par le trou circulaire de la même pièce, qui a $0^m,09$ de diamètre. Le canal de la pièce de bois est cylindrique et d'un plus grand diamètre. La *fig.* 9 montre le robinet et la manière dont la pièce de bois est fixée.

Plusieurs robinets, munis de semblables pièces de bois, sont vissés sur un réservoir de fer communiquant avec la chaudière, et où se dépose par condensation un peu d'humidité destinée à être transportée par la vapeur. On ne dépasse pas la pression de 35 kilogrammes par $0^{m.q.},03$,

croscope, en donnera une idée plus exacte. Ces cristaux avaient $0^{mm},3$ de longueur. Pendant le refroidissement, le premier changement qu'on observe est ordinairement une tache écarlate, qui commence au sommet de l'angle et s'étend peu à peu dans l'intérieur, en s'avançant toujours suivant une ligne droite bien définie ; dès que ce changement est arrivé jusqu'à la ligne *ab*, *fig.* 1, la ligne écarlate envahit tout à coup l'un des côtés, comme en *cd*, et aussitôt toute la masse devient écarlate d'une manière si rapide et si confuse, que l'œil ne peut pas suivre ce changement.

Pour obtenir ces cristaux mieux déterminés et plus nets, on construisit un petit réservoir avec deux plaques de verre, qu'on laissa distantes l'une de l'autre de l'épaisseur d'une feuille de carton mince: c'est dans leur intervalle qu'on fit sublimer rapidement le biiodure, et qu'on examina au microscope tous les changements qui survinrent. De cette manière, on obtint de très-beaux cristaux bien déterminés, sous la forme de prismes droits à bases rhombes, comme on le voit, *fig.* 2, en *a* et *b*. On observa alors les phénomènes suivants: une ligne écarlate bien définie de largeur variable traversait le cristal comme en 1, *c*, *d*, *e*, *f*, *fig.* 2, et s'avançait graduellement tout en restant bien droite et bien distincte, jusqu'à ce que le cristal en entier eût changé de couleur. Les numéros 2, 3, 4, 5 en *e*, et le numéro 2 en *f* présentent les divers états de l'expérience à différentes époques de l'observation. Souvent, lorsque le cristal a subi ce changement, on voit distinctement deux angles comme en *e*, *fig.* 1, et quelquefois on aperçoit deux bords comme en *c*6 et en *d*6, *fig.* 2. Ordinairement, cette observation dépend entièrement de la position du cristal par rapport à l'œil de l'observateur.

Ces phénomènes prouvent de la manière la plus parfaite, que le changement de couleur de ce composé provient de ce que les lames du cristal ont été séparées les unes des

autres dans le sens du clivage par les moyens que nous avons indiqués; et ce qui confirme cette opinion, c'est que les lames ainsi séparées peuvent, quand on les soumet à l'action subite de la chaleur, être mêlées de nouveau par la fusion, et qu'alors la couleur jaune se reproduit sans que les dimensions du cristal aient notablement changé.

Quand on élève lentement la température et qu'on apporte beaucoup de soin à la sublimation, on obtient une grande quantité de cristaux rouges, d'une forme tout à fait différente : c'est celle de l'octaèdre à base carrée, comme le montrent, *fig.* 3, *a*, *b*, *c*, *d*, *e*. Mais si l'on élève la chaleur rapidement, la sublimation donne une masse de cristaux jaunes et de forme rhomboédrique. Il est clair, d'après ces faits, que le biiodure de mercure a deux vapeurs qu'il abandonne à des températures différentes, et que c'est là un phénomène de dimorphisme, ce qui a été bien établi par quelques expériences de M. Frankenheim, qui a examiné ce point-là avec soin.

Comme dans la préparation de cet iodure par précipitation il se produit une poudre jaune qui devient promptement écarlate en passant par la couleur orangée, j'eus l'idée de soumettre aussi ce phénomène à l'examen du microscope, et j'arrivai de cette manière à des résultats qu'on n'aurait pas pu prévoir. Je songeai d'abord à produire le précipité dans le champ de vision du microscope, afin de pouvoir observer les changements de couleur aussitôt qu'ils se présenteraient, ce qui fut fait de la manière suivante. On prit une petite lame de verre ordinaire, longue de $0^m,08$ et large de $0^m,04$, et munie sur l'un de ses bords d'une lame très-petite faisant saillie, et on y mit une goutte du sel de mercure; elle fut ensuite couverte d'un autre verre très-mince, long de $0^m,028$ et large de $0^m,014$, et le tout fut soigneusement ajusté au foyer de l'appareil; alors l'iodure de potassium fut introduit par capillarité entre les lames de verre. Dès que les dissolutions vinrent à

se rencontrer, des myriades de cristaux d'un jaune pâle, de même forme rhomboédrique que ceux obtenus par sublimation, traversaient en ligne courbe le champ de vision, et s'étendaient lentement en s'abaissant ; à une lumière transmise très-intense, ces petits cristaux paraissaient incolores ; mais quand on les regardait par réflexion, la couleur jaune pâle apparaissait aussitôt. Peu de temps après, un changement curieux commençait : les cristaux, qui étaient bien nets et bien déterminés, se détruisaient sur leurs bords, comme si là s'exerçait quelque action dissolvante, diminuaient peu à peu, et enfin disparaissaient entièrement ; mais à mesure que cette action dissolvante s'exerçait, beaucoup de cristaux rouges apparaissaient se formant transversalement au champ de vision, et suivant à une distance régulière les cristaux jaunes à mesure qu'ils disparaissaient, et occupant leur place. Ces cristaux rouges, qui paraissent se former par la destruction même des premiers au sein de la dissolution, avaient la forme de l'octaèdre à base carrée, et se montraient tout à fait semblables à ceux qu'on obtient par sublimation lente, si ce n'est qu'ils étaient plus beaux. Quelques-uns se trouvent représentés avec les formes a, b, c, d, e, f, g, h, *fig.* 4. Quand on employait un excès du sel de mercure ou d'iodure de potassium, en préparant le biiodure de mercure, on observait un autre genre de destruction : les cristaux rouges étaient lentement dissous, propriété déjà indiquée dans la première partie de cette Note ; mais la dissolution paraissait commencer par disjoindre les cristaux a, b, c, f, g, h, à l'endroit des lignes tracées, ces lignes étant d'abord d'un rouge brillant, mais se fonçant en couleur quand le pouvoir dissolvant s'exerçait ; et enfin il se produisait une séparation complète, de sorte que la lumière se laissait voir entre les divisions. Le tout se séchait par évaporation, et quelques-uns des cristaux jaunes rhomboèdres, qui n'avaient pas été dissous et qui étaient antérieurs à la formation des cristaux octaèdres

à base carrée, s'observaient avec des lignes écarlates semblables à celles qu'on voyait sur les cristaux sublimés dans les premiers instants de la transformation, comme cela est montré en *g*, 1 et 2, *fig.* 2.

Avec la lumière polarisée, les phénomènes que nous venons de décrire sont d'une très-grande beauté, les cristaux jaunes offrent les couleurs les plus brillantes, varient de teinte avec leur épaisseur, et présentent l'apparence des pierres précieuses les plus riches que l'imagination puisse concevoir; les cristaux rouges ne donnent rien de remarquable à la lumière polarisée.

Dans ces recherches, on s'est servi d'un pouvoir grossissant de 200 fois en diamètre pour les expériences faites sur les cristaux obtenus par sublimation, et de 620 fois pour les observations des cristaux produits par précipitation.

Expériences sur le mode de propagation des ondes à la surface des liquides;

PAR M. DYAR,

Citoyen des États-Unis d'Amérique.

§ I. — On peut toujours faire naître à la surface d'un liquide, une onde qui se propage tout entière au-dessus ou au-dessous de la surface libre de ce liquide.

On s'est servi pour ces expériences d'un canal ayant $3^m,33$ de longueur, et $0^m,16$ de largeur, *Pl. I, fig.* 1: une des longues parois verticales du canal était formée d'une lame de verre, afin qu'on pût observer à travers la surface libre du liquide; et sur cette lame était tracée une ligne correspondant à l'affleurement du liquide dans l'état de repos.

Pour déterminer la formation d'une onde liquide, on employait un corps solide dont la forme et les dimensions sont suffisamment indiquées par les trois projections de la *fig.* 2. On plonge ce corps dans l'eau à l'une des

extrémités du canal, avec assez de vitesse pour faire monter l'eau à la surface d'environ $0^m,03$; cette onde abandonne aussitôt le corps, se propage dans le canal jusqu'à l'autre extrémité contre laquelle elle se réfléchit; enfin elle disparaît peu à peu par suite de la résistance qu'elle éprouve à se propager.

Si, pendant que ce phénomène se passait, on a observé attentivement, à travers la lame de verre, le niveau du liquide dans le canal, on trouve que son horizontalité n'a pas été altérée, et qu'en aucun point le niveau ne s'est abaissé au-dessous de la ligne tracée sur la lame de verre; enfin l'onde unique o s'est propagée en restant tout entière au-dessus de la surface plane du liquide. On peut donc donner à cette onde la dénomination d'*onde élevée*.

L'onde ayant disparu, et l'horizontalité complète de la surface étant rétablie, si l'on retire verticalement le corps C avec la même vitesse qu'on l'avait immergé, il se produira une dépression dans le liquide, laquelle se propagera sous la forme d'une onde unique concave; et dès qu'elle aura passé en un point du canal, le liquide reprendra en ce point son niveau antérieur, sans aucune oscillation, en sorte que la surface libre du liquide reste parfaitement plane et horizontale dans toute l'étendue du canal, sauf la position variable occupée par l'onde, qui finit par disparaître insensiblement.

On doit appeler celle-ci *onde déprimée*, par opposition à la première.

§ II. — Ces deux espèces d'ondes, savoir, l'onde élevée et l'onde déprimée, peuvent se produire de plusieurs manières:

Par exemple, les mêmes expériences que ci-dessus ont été faites dans un vaste réservoir circulaire de $6^m,66$ de diamètre, en plusieurs points duquel s'élevaient des tiges où était marqué l'affleurement du liquide, afin de pouvoir observer les mouvements de la surface libre. Le corps servant à produire les ondes est un solide de révolution ABCD, *fig.* 3, qu'on plonge verticalement au centre du réservoir, jusqu'au

niveau CD. Alors une onde circulaire se forme autour de ce solide, puis se propage circulairement du centre à la circonférence, sans altérer autrement la surface libre du liquide. L'onde produite est donc encore une onde élevée.

Enfin quand l'équilibre est rétabli, si l'on enlève rapidement le corps ABCD, il en résulte une onde circulaire déprimée, sans que nulle part le liquide s'élève au-dessus du niveau général.

§ III. — Lorsqu'on laisse tomber un corps dans l'eau dont la surface libre est en repos, la forme de ce corps décidera de la production d'une ou plusieurs ondes.

Ainsi, par exemple, le corps ABCD, *fig.* 4, attaché à un fil de métal, ayant été plongé rapidement au centre du réservoir circulaire, de manière à l'immerger complétement sur la surface, ne donna lieu qu'à une seule onde qui se propagea à la surface de l'eau.

Le même solide de révolution ayant été coupé en deux suivant son grand cercle, *fig.* 5, et l'une des moitiés ayant été plongée de la même manière, une série d'ondulations se produisit et se propagea dans le bassin.

§ IV. — La largeur d'une onde peut être rendue aussi grande que l'on veut par rapport à sa hauteur verticale; mais cette largeur ne peut être inférieure à un certain minimum.

Par exemple, si on intercale une partie cylindrique CDDC, *fig.* 6, entre les deux moitiés du solide de révolution qui a déjà servi aux expériences précitées, et qu'on le plonge avec une vitesse modérée, au centre du même réservoir, on observe que la largeur de l'onde est augmentée, et qu'elle possède à la partie supérieure une étendue plane.

La même expérience a été faite dans le canal, en modifiant d'une manière analogue le premier solide décrit *fig.* 7: l'observation du phénomène, à travers la lame de verre, a fait voir que la partie plane de l'onde était en rapport avec la partie CDDC du solide immergé.

Ce phénomène se produisait d'ailleurs, soit que l'onde produite fût une onde élevée ou déprimée.

§ V. — Je nommerai parabole hyperbolique la section d'une onde dans son état le plus simple, c'est-à-dire lorsque la largeur est un minimum.

AOB, AO'B, *fig.* 8, représentent ces courbes observées avec soin à travers la lame de verre formant une paroi du canal.

§ VI. — Les ondes qui se propagent à la surface de l'eau n'exercent aucune action sur les molécules fluides situées à une profondeur au-dessous du niveau général, double de la hauteur verticale des ondes.

Ce phénomène a été observé dans le canal, en mettant en suspension dans le liquide une poussière fine.

§ VII. — Lorsque deux ondes de même volume, l'une élevée, l'autre déprimée, se propagent en sens contraire, toute altération du niveau de l'eau disparaît au moment où les deux ondes se rencontrent; mais après cette pénétration, elles continuent de se propager chacune dans leur direction primitive, sans paraître avoir éprouvé la moindre altération.

En faisant l'expérience dans le canal, avec un liquide tenant des particules solides en suspension, on voit s'étendre le mouvement de ces particules, à l'instant de rencontre des deux ondes.

On varia les expériences en faisant rencontrer deux ondes élevées, puis deux ondes déprimées: les effets se superposaient au moment de la pénétration des deux ondes; ensuite chacune d'elles continuait à se propager comme avant la rencontre.

§ VIII. — Lorsque deux ondes d'espèce différente se rencontrent en se propageant dans le même sens, leurs effets s'anéantissent au moment de la pénétration, si elles ont les mêmes dimensions, ou se retranchent si elles sont inégales; mais après la séparation, les deux ondes reviennent l'une et l'autre ce qu'elles étaient d'abord.

Ainsi, dans aucun cas, une onde ne peut en altérer une autre d'une manière permanente.

De A à B la *fig.* 9 représente une série d'ondes élevées, de B en C une série d'ondes déprimées, enfin de C en D des ondes alternativement élevées et déprimées.

Mémoire sur l'existence du courant électrique musculaire dans les animaux vivants ou récemment tués;

PAR M. MATTEUCCI.

(Extrait d'un ouvrage sur les phénomènes électro-physiologiques des animaux.)

Il y a une expérience très-simple et très-facile à faire, qui prouve l'existence d'un courant électrique, développé en réunissant avec un corps conducteur, des points différents d'une masse musculaire appartenant à un animal vivant ou récemment tué. On prend pour cela la grenouille préparée que j'ai appelée *galvanoscopique, Pl. II, fig.* 1. Ensuite, on coupe d'une manière quelconque le muscle d'un animal vivant, et l'on introduit dans la blessure le nerf de la grenouille galvanoscopique. Sans autre précaution, il arrive souvent que la grenouille se contracte. En faisant l'expérience avec soin, on découvre facilement que, afin de réussir, il faut toucher avec deux points différents du filament nerveux deux points différents de la masse musculaire. C'est ainsi qu'en touchant avec le bout du nerf de la grenouille galvanoscopique le fond de la blessure, et avec un autre point du même filament les bords de la blessure ou la surface du muscle, la grenouille se contracte constamment. Cela prouve évidemment que c'est bien un courant électrique qui circule dans le nerf, puisqu'il faut former un arc dans lequel ce même nerf est compris. Que cette contraction de la grenouille soit excitée par un courant électrique dû aux points différents du muscle de l'ani-

mal vivant, c'est encore bien prouvé, puisqu'on voit que, quel que soit le liquide ou le corps conducteur avec lequel on touche deux points du nerf, on n'excite jamais des contractions.

J'ai cru de quelque intérêt de m'assurer que le sang tiré d'un animal vivant n'était, pas plus qu'un autre liquide conducteur, doué de cette propriété. J'ai versé sur une lame de verre une grosse goutte de sang tirée d'un pigeon vivant. Avec le filament nerveux de la grenouille galvanoscopique, j'ai touché dans deux points différents la goutte de sang, et la grenouille la plus sensible ne m'a jamais donné le moindre signe de contraction.

Il est inutile de dire qu'en employant des solutions salines ou acides et surtout alcalines, pour mouiller les nerfs d'une grenouille préparée, on y excite les plus vives contractions. Ces corps agissent chimiquement sur la composition de la substance nerveuse. Ma manière de prouver le développement d'un courant électrique dans la substance musculaire ne doit pas se confondre avec celle qu'Aldini employait dans toutes ses expériences, en tenant avec la main la grenouille préparée, et en touchant avec les extrémités des nerfs lombaires de la grenouille l'intérieur d'un muscle blessé sur un animal vivant. Les contractions que ce physicien observait *dans quelques cas* étaient évidemment dues au *courant propre* que nous savons appartenir à la grenouille, et qui peut circuler par la grenouille même, par le corps de l'observateur, par le sol et par l'animal touché. En effet, Aldini dit, tome I, page 17 de son *Essai sur le galvanisme*, en rendant compte de la seule expérience dans laquelle il s'était isolé, qu'il n'obtint plus les contractions de la grenouille.

Au contraire, dans l'expérience que j'ai décrite, la jambe de la grenouille galvanoscopique est toujours isolée, et on n'emploie jamais, pour fermer le circuit, que deux points différents de son filament nerveux. L'expérience réussit,

quel que soit le muscle et quel que soit l'animal dont le muscle est touché. On obtient également des contractions dans la grenouille galvanoscopique en agissant sur des muscles séparés de l'animal depuis quelque temps. J'ai vu des muscles pris sur des grenouilles, sur des poissons, sur des anguilles, prolonger pendant plusieurs heures les signes de leur courant. Quand même ces muscles auraient cessé de se contracter, en stimulant d'une manière quelconque le nerf qui y est ramifié, ils peuvent encore agir sur la grenouille galvanoscopique. Les signes du courant musculaire une fois cessés, on ne parvient plus à les obtenir en mouillant le muscle avec de l'eau pure ou légèrement salée. Quelquefois on réussit en renouvelant la blessure, mais cela ne dure pas longtemps.

J'ai observé également sur un animal à sang chaud un phénomène analogue à celui que j'ai décrit. J'ai coupé les deux cuisses d'un vieux et robuste lapin ; j'ai promptement préparé une portion assez longue du gros nerf des deux cuisses. En soulevant ce nerf avec un tube de verre, en le faisant ensuite tomber sur la surface du muscle de la jambe, j'ai vu le membre entier se contracter. J'ai réussi avec les deux cuisses : le phénomène a duré pendant 2 ou 3 minutes.

Afin de mettre hors de toute espèce de doute l'existence du courant électrique, développé dans le muscle d'un animal vivant ou récemment tué, il fallait employer le galvanomètre, en suivant toutes les précautions que j'ai décrites (1).

Il fallait pour cela plonger les deux lames de platine dans

(1) C'est toujours à cet instrument, convenablement appliqué, qu'il faut recourir lorsqu'on veut arriver à des résultats bien nets et constants. Il faut également toujours renforcer le courant avec des piles, afin de ne pas toucher directement les parties animales avec les deux lames du galvanomètre. C'est à défaut de ces précautions, que je crains de voir des observateurs très-habiles induits dans des erreurs.

un même liquide en communication avec les parties différentes du muscle, et dans le même temps trouver le moyen d'augmenter l'intensité du courant musculaire.

Voici de quelle manière on peut faire l'expérience qui prouve l'existence du courant musculaire, indépendamment de toute cause étrangère introduite par l'expérience. J'ai fait creuser sur une planche en bois, *fig.* 2, assez épaisse, à des distances différentes, plusieurs petites cavités. J'ai couvert d'une couche de vernis la planche et les petites cavités. On pourrait employer également de petites capsules enfoncées dans l'épaisseur de la planche. L'expérience est très-facile à faire avec cette planche : je suppose qu'on l'ait arrangée tout près du support du galvanomètre, dont les deux extrémités en platine sont préparées de la manière que j'ai décrite. Ces deux lames du galvanomètre doivent être depuis longtemps plongées dans l'eau, qui devra être distillée si le galvanomètre est très-sensible. Avec un galvanomètre moins sensible, il faut employer de l'eau légèrement salée. Avant de commencer l'expérience, il faut toujours attendre que le galvanomètre soit arrêté à zéro, et il doit y rester en soulevant les deux lames du liquide et en les replongeant après dans le même temps.

On prépare alors cinq ou six grenouilles, ou un plus grand nombre encore, si l'on veut obtenir des déviations plus grandes. On coupe à moitié ces grenouilles, préparées à la manière de Galvani, et ensuite on leur enlève à toutes les jambes, en ayant soin de faire la désarticulation le mieux possible, de manière à ne pas blesser la masse musculaire. Enfin, on coupe les cuisses à moitié, et l'on obtient ainsi un certain nombre de demi-cuisses, *fig.* 3. Il faut maintenant commencer par poser, sur la planche que j'ai décrite, une de ces demi-cuisses, de manière qu'elle soit couchée sur les bords d'une des petites cavités creusées sur la planche. Alors, à la suite de cette première demi-cuisse et à son

ıct, on dispose toutes les autres, toujours de manière

à tourner du même côté la face interne obtenue, en coupant la cuisse à moitié. On aura à la fin de cette série une de ces demi-cuisses qui devra être, comme la première, couchée sur les bords de l'autre cavité de la planche. On voit dans la figure la disposition de cette pile de demi-cuisses. On voit que, dans chaque point du contact des deux demi-cuisses voisines, c'est, d'une part, l'intérieur du muscle, et, de l'autre, la surface, qui se touchent ensemble ; de même il arrive, par cette disposition, qu'une des extrémités B de la pile est formée par l'intérieur du muscle, tandis que l'autre A est formée par la surface d'un muscle. On verse dans les deux cavités, avec une pipette, de l'eau ou bien une solution semblable à celle dans laquelle sont plongées les deux lames du galvanomètre. On soulève ces deux lames hors du liquide, et on les porte ensemble, sans qu'elles se touchent, dans le liquide d'une des deux cavités de la pile musculaire. Si après cette opération l'aiguille reste à zéro, on doit soulever de nouveau les deux lames, et ensuite les replonger en même temps dans les deux cavités extrêmes de la pile, de manière à fermer le circuit. A l'instant la déviation de l'aiguille a lieu, et l'on s'aperçoit bientôt que cette déviation varie suivant le nombre des demi-cuisses, ou éléments de la pile, de 15, 20, 30, 40 à 60 degrés, etc., en supposant qu'on ait des grenouilles également vivaces. J'obtiens 3 ou 4 degrés avec 2 éléments, 6 ou 8 degrés avec 4 éléments ; 10 à 12 degrés avec 6 éléments, et ainsi de suite.

Le courant est toujours dirigé dans la pile de la partie interne du muscle à la surface. Les nombres que j'ai donnés sont obtenus en employant de l'eau distillée pour liquide des cavités extrêmes, et pour y tenir plongées les deux lames du galvanomètre. Ces nombres deviennent beaucoup plus faibles, si l'on tient les lames du galvanomètre plongées dans les cavités extrêmes, trop éloignées des parties musculaires de la pile. Il faut que la couche liquide entre les

lames et les extrémités musculaires de la pile soit la plus petite possible. Si l'on emploie, au lieu d'eau distillée, cette même eau, après y avoir ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique, les déviations, avec le même nombre d'éléments, augmentent considérablement. Ainsi, avec huit demi-cuisses, qui me donnent 15 degrés avec l'eau distillée, j'obtiens 50 degrés avec la solution acide. Avec une solution légèrement alcaline, ce même nombre d'éléments me donne 35 degrés : c'est à peu près le même nombre que j'obtiens avec de l'eau légèrement salée. La direction du courant est, dans tous les cas, la même, et les différences observées doivent évidemment être rapportées à la conductibilité variable des liquides employés.

En laissant le circuit fermé, l'aiguille du galvanomètre se fixe à une déviation qui est de 5, 6, 10, 12 degrés, suivant, et dans une certaine proportion avec la première déviation. L'aiguille continue à descendre en laissant toujours le circuit fermé, et ce n'est qu'après un certain temps qu'elle revient à zéro. Je crois inutile de dire que j'ai répété ces expériences quelques centaines de fois, et les résultats ont été constamment les mêmes.

Nous exposerons tout à l'heure les lois du courant électrique musculaire, et on verra alors suivant quelles circonstances l'intensité de ce courant varie. Rien n'est plus facile que de s'assurer de l'existence de ce courant dans toutes les masses musculaires prises sur divers animaux à sang chaud ou froid, récemment tués. Il n'y a pour cela qu'à disposer l'expérience comme nous venons de le décrire avec les demi-cuisses de la grenouille. J'ai pris une anguille d'eau douce vivante, je lui ai arraché la peau, et je l'ai coupée ensuite en morceaux de la longueur de 3 ou 4 centimètres. Pour n'employer que des masses uniquement musculaires, j'ai choisi, pour composer la pile, les morceaux de la moitié de l'anguille, du côté de la queue. La disposition des éléments est la même que celle des demi-

cuisses des grenouilles, c'est-à-dire que la surface musculaire d'un des éléments doit toucher la face interne de l'élément à côté; les deux extrémités de la pile, *fig.* 4, seront, d'une part, l'intérieur du muscle, de l'autre, la surface. Une fois cette pile étendue sur la planche, il n'y a plus qu'à plonger les deux lames du galvanomètre dans les cavités extrêmes. En fermant le circuit d'une pile de 5 éléments, j'ai obtenu 28 degrés de déviation; avec 2 éléments j'avais 10 degrés, dirigés toujours dans le même sens, c'est-à-dire de l'intérieur du muscle à la surface dans la pile.

J'ai pris des tanches vivantes, et après leur avoir ôté la peau, j'ai coupé de longues tranches musculaires le long du dos, en ayant soin de n'en pas déchirer la surface. Ensuite, j'ai coupé ces tranches en morceaux que j'ai disposés en pile exactement de la même manière qu'avec les muscles des grenouilles et des anguilles. Une pile de 4 éléments de muscles de tanche m'a donné 12 degrés, et une de 2 éléments m'a donné 5 ou 6 degrés. La déviation du courant était toujours de l'intérieur du muscle à la surface dans la pile.

J'ai tué des pigeons, et avec des tranches de muscles pectoraux convenablement coupées, j'ai formé une pile de 8 éléments. Cette pile m'a donné 14 degrés, et le courant a toujours été dirigé de l'intérieur du muscle à la surface dans la pile: 2 éléments m'ont donné de 2 à 3 degrés, et 4 éléments m'ont donné de 6 à 7 degrés, constamment dans le même sens. Des cuisses de pigeon convenablement préparées, et disposées en pile, m'ont toujours donné ce même résultat.

J'ai encore composé une pile avec des morceaux musculaires obtenus en coupant à moitié des cœurs de pigeon; le courant obtenu a toujours été dirigé de l'intérieur du muscle à la surface dans la pile, et son intensité proportionnelle au nombre des éléments.

Je crois inutile de prolonger ici la description d'un plus grand nombre d'expériences faites avec des muscles de bœuf, de brebis, de poulet et de quelques autres animaux à sang chaud.

Toutes ces expériences, sans aucune exception, me conduisent à conclure, *que toutes les fois que l'intérieur d'un muscle d'un animal quelconque récemment tué est, à l'aide d'un corps conducteur, mis en contact avec la surface de ce muscle, un courant électrique s'établit, lequel est toujours dirigé dans le muscle, de son intérieur à la surface. Ce courant, dont l'intensité est variable dans les muscles des différents animaux, augmente proportionnellement au nombre des éléments musculaires qui sont disposés en pile.*

Je m'arrête un instant sur ce résultat fondamental. Le courant obtenu dans les circonstances dont j'ai parlé peut-il être dû à des circonstances indépendantes de l'action, quelle qu'elle soit, entre la surface du muscle et son intérieur ?

Certainement, si l'expérience est bien faite, et telle que je l'ai décrite, on ne peut pas attribuer les signes du courant aux lames du galvanomètre. On se rappelle qu'avant de fermer le circuit de la pile musculaire, il faut plonger dans le même temps les deux lames du galvanomètre dans une des cavités extrêmes de cette pile.

Si dans cette expérience préliminaire l'aiguille reste à zéro, certainement le courant qu'on obtient après, en fermant le circuit de la pile, ne pourra pas être rapporté à une action quelconque des deux lames. Et quand même on voudrait admettre cette hypothèse, on ne pourrait pas expliquer la constance de la direction du courant, et l'augmentation de son intensité avec le nombre des éléments.

Dans mon ouvrage, je montre qu'un courant électrique très-sensible se développe lorsqu'on fait communiquer ensemble du sang et de l'eau, par un liquide conducteur : ce

courant est dirigé dans l'arc liquide du sang à l'eau. On pourrait dire que les conditions de cette expérience se trouvent reproduites dans les piles musculaires; en effet, dans une des deux capsules extrêmes de ces piles, il y a contact entre l'eau et l'intérieur du muscle qui est mouillé de sang. On pourrait ajouter que les signes augmentent avec le nombre des éléments, quoique le contact entre le sang et l'eau n'ait lieu que dans un seul point, parce que la surface du muscle peut être considérée comme mouillée d'un liquide analogue à l'eau.

Cette objection tombe d'elle-même, si l'on réfléchit que la direction du courant que l'on obtiendrait dans cette hypothèse devrait être exactement opposée à celle du courant qu'on trouve réellement. En effet, dans les piles musculaires, le courant est dirigé de l'intérieur du muscle à sa surface dans la pile; tandis que, dans l'hypothèse que nous discutons, il devrait aller dans le sens opposé.

Je rappellerai ici que j'ai employé, dans les expériences que j'ai citées, au lieu d'eau distillée, pour remplir les capsules extrêmes, de l'eau légèrement salée, de l'eau acidulée, de l'eau alcaline. Le courant obtenu a été toujours dirigé dans le même sens, et l'intensité seulement a varié. Si la cause de ce courant était l'action chimique du sang et du liquide des capsules, sa direction aurait dû changer nécessairement.

J'ajouterai, enfin, que le courant qu'on obtient par l'action chimique du sang et de l'eau persiste sans changer d'intensité, ce qui n'a jamais lieu pour le courant musculaire qui s'éteint, en général, très-rapidement.

On pourrait encore opposer que le liquide de la capsule dans lequel l'intérieur du muscle est plongé, se charge de sang, tandis que cela n'a pas lieu pour le liquide de l'autre capsule, dans laquelle la surface du muscle est plongée. On dirait à la suite de cette remarque, que le courant musculaire n'est autre chose que le courant qu'on obtient en réu-

nissant avec un arc liquide une capsule pleine de sang avec une capsule remplie d'eau.

En effet, la direction du courant musculaire s'accorderait très-bien avec celui qui résulterait de cette action.

Il est très-aisé de prouver que l'augmentation du courant musculaire est tout à fait inexplicable dans cette hypothèse, puisque l'action du sang et de l'eau n'existe toujours que dans un seul point, quel que soit le nombre des éléments.

Comment d'ailleurs expliquer, dans cette hypothèse, la direction constante du courant en employant des liquides différents, acides, alcalins, salins dans les cavités extrêmes de la pile musculaire ?

Comment expliquer, enfin, qu'en renversant la disposition des éléments, la direction du courant est à l'instant renversée, tout en conservant la même intensité qu'auparavant ?

L'importance de la conclusion que j'ai tirée de mes expériences pourra m'excuser si j'ai voulu pousser jusqu'au bout les objections qu'on aurait pu y faire en les interprétant différemment.

A défaut de toutes les expériences que j'ai décrites et faites avec le galvanomètre, il y a une expérience que chacun peut faire aisément et qui tranche toutes les difficultés. Cette expérience se fait en employant la grenouille galvanoscopique au lieu du galvanomètre. Je dispose sur la planche dont j'ai déjà parlé ou sur tout autre plan isolant, une pile de demi-cuisses de grenouilles d'un certain nombre d'éléments. J'ajoute, aux deux extrémités de cette pile, une bande de papier mouillé, et cela de chaque côté. Il faut disposer ces bandes de manière que leurs extrémités se trouvent à une distance de 2 ou 3 centimètres. Si alors on ferme le circuit avec le filament nerveux de la grenouille galvanoscopique, *fig.* 1, en touchant avec deux points de son nerf les deux extrémités des deux bandes, on verra à l'instant la grenouille se contracter. Si l'on attend que la grenouille s'affaiblisse, l'indication de la grenouille suffira à

montrer la direction du courant. On peut faire l'expérience de manière que l'usage du galvanomètre devienne insuffisant, tandis que la grenouille galvanoscopique persiste encore dans ses indications. Si l'on fait l'expérience que je viens de décrire, en employant des bandes de papier de la longueur de 8 à 10 centimètres, et si l'on touche avec les lames du galvanomètre les extrémités de ces bandes, l'instrument reste muet, quoique la pile se compose de plusieurs éléments. Au contraire, en fermant le circuit avec le nerf de la grenouille galvanoscopique, en touchant dans les mêmes points des bandes sur lesquels on avait porté auparavant les lames du galvanomètre, la contraction ne manque jamais. On voit encore, en employant des bandes plus ou moins longues, qu'il faut un nombre d'éléments, pour faire contracter la grenouille, d'autant plus grand que ces bandes sont plus longues.

Ces expériences me semblent aussi simples que convaincantes.

Comment le courant musculaire s'affaiblit-il en tenant le circuit fermé?

Lorsqu'on ferme le circuit d'une pile musculaire, la déviation de l'aiguille est due d'abord, comme avec toutes sortes de courants, à un mouvement d'impulsion, lequel étant fini, l'aiguille revient sur elle-même, oscille, et enfin s'arrête à un certain angle. Elle continue ensuite à descendre lentement jusqu'à zéro. Nous verrons, par la suite, la relation qu'il y a entre l'intensité du courant musculaire et sa durée, d'une part, et la vitalité du muscle, de l'autre. Mais, indépendamment de cela, l'intensité du courant musculaire à circuit fermé doit s'affaiblir à cause du courant secondaire qui se développe sur les lames du galvanomètre, et qui circule en sens contraire à celui de la pile. En effet, on n'a qu'à détruire le circuit, en retirant les deux lames des cavités extrêmes de la pile : si alors on replonge ces deux lames dans un même liquide, semblable à celui des

cavités de la pile, on obtiendra une déviation en sens contraire à celle montrée par la pile, et à peu près du même nombre de degrés. Si l'on attend que ce courant secondaire soit fini, en fermant de nouveau le circuit de la pile, on aura un courant un tant soit peu plus faible que celui qu'on avait obtenu d'abord.

Il importe maintenant de rechercher le courant musculaire dans les muscles des animaux vivants.

Voici la première expérience que j'ai faite dans ce but. Je blesse le muscle de la poitrine ou de la cuisse sur un animal vivant, après avoir découvert la surface de ce muscle. Je touche alors dans le même temps, avec les deux lames du galvanomètre, l'intérieur de la blessure et la surface du muscle blessé. J'observe un courant qui est de 20, 30, 40 degrés, et dirigé dans le muscle, de l'intérieur à la surface. J'ai fait cette expérience, et toujours avec les mêmes résultats, sur des lapins, sur des moutons, sur des pigeons, etc. Les signes de ce courant s'affaiblissent après deux ou trois immersions dans la même blessure : quelquefois, après quelques immersions la déviation est nulle, et il n'est pas rare d'observer une déviation en sens contraire.

Il était donc à désirer de parvenir à des résultats constants, en recourant à la même méthode employée avec les muscles des animaux tués récemment. Une telle recherche était d'autant plus nécessaire, qu'on pouvait voir, dans l'expérience décrite, celle dont nous avons parlé, en faisant voir que le contact du sang et de l'eau développe un courant électrique, qui est dirigé du sang à l'eau dans le liquide.

Quoiqu'on eût pu toujours répondre très-avantageusement à cette objection, par la durée très-longue du courant développé par le contact du sang et de l'eau, j'ai voulu m'assurer directement de l'existence du courant musculaire dans les animaux vivants.

Voici l'expérience : Je prends des grenouilles vivantes, mence par leur couper les jambes en faisant la dés-

articulation de mon mieux possible, et, après, je leur arrache la peau des cuisses. Je fixe les grenouilles, ainsi préparées, sur la planche vernie, en faisant passer de petits clous à travers les pattes supérieures.

Enfin je coupe à chaque grenouille une de ses deux cuisses à moitié. Si on a bien suivi la disposition des piles musculaires des animaux récemment tués, on pourra entendre très-aisément comment il faut faire pour composer une pile avec ces grenouilles vivantes clouées sur la planche. Le contact des deux éléments voisins a lieu entre la surface de la cuisse intacte, d'une part, et le muscle blessé, de l'autre. La pile se termine, comme à l'ordinaire, dans deux cavités de la planche, lesquelles sont remplies d'eau. Je ne rapporterai qu'une seule d'entre un grand nombre d'expériences que j'ai ainsi tentées. Une pile de quatre éléments m'a donné un courant de 12 degrés, dirigé toujours dans la pile de l'intérieur du muscle à sa surface.

Concluons donc que, dans les muscles des animaux vivants ou récemment tués, on trouve un courant électrique lorsque le circuit est fermé entre l'intérieur du muscle et sa surface: ce courant varie d'intensité dans les divers animaux, il cesse quelque temps après la mort, et il est toujours dirigé dans le muscle de l'intérieur à sa surface, ou plus généralement de l'intérieur du muscle à un corps conducteur quelconque qui communique avec sa surface.

Des lois du courant électrique musculaire.

Après avoir démontré d'une manière incontestable l'existence du courant musculaire dans tous les animaux vivants ou récemment tués, il faut maintenant en étudier les lois.

Quelles sont les circonstances suivant lesquelles varie l'intensité de ce courant?

Avant tout, il est bon de dire de quelle manière il faut procéder dans la recherche des lois.

Je parle dans mon ouvrage, de la comparaison de deux

sources d'électricité : il faut opposer les deux sources, de manière à faire marcher dans le fil du galvanomètre les deux courants en sens inverse ; la différence d'intensité de ces deux courants est montrée par le courant *différentiel* qui produit la déviation dans le sens du courant le plus fort. Pour appliquer ce principe à l'étude des circonstances qui font varier l'intensité du courant musculaire, il faut commencer par préparer deux piles composées du même nombre d'éléments musculaires. Les deux piles AB et B̈Ä, *fig.* 5, sont opposées l'une à l'autre, et leurs extrémités, qui sont dans ce cas de même nature, plongent dans deux cavités de la planche. Le circuit est fermé avec le galvanomètre en plongeant ses deux lames dans le liquide des deux cavités extrêmes. Les éléments qui composent une de ces deux piles ne doivent différer des éléments de l'autre que par la circonstance dont on veut étudier l'influence sur le courant musculaire. Il est évident que, si cette influence existe, en augmentant ou en affaiblissant l'un des deux courants, elle sera immédiatement dévoilée par un courant différentiel dans le sens de la pile la plus forte. L'avantage de cette méthode est clair, et j'ose dire que ce n'est qu'avec son secours qu'on peut parvenir à de constants résultats.

En comparant deux de ces piles l'une après l'autre, on ne serait jamais sûr d'agir avec des éléments semblables, indépendamment de la circonstance que l'on a introduite dans tous les éléments d'une des deux piles. Au contraire, en prenant au hasard un certain nombre de grenouilles ou d'autres animaux, en choisissant les mêmes muscles pour les modifier et en laissant les autres intacts, on peut être sûr que le courant différentiel des deux piles opposées sera bien l'effet de la nouvelle circonstance à laquelle auront été soumis tous les éléments d'une des piles. De cette manière la différence de vivacité des grenouilles ou des autres animaux soumis à l'expérience, la différence de leur sexe ou de leur âge, n'a plus d'influence dans les résultats. Dans tous les cas où il m'a

été possible, j'ai poussé ma méthode à toute la perfection permise dans ces sortes d'expériences, en séparant d'abord chaque grenouille à moitié, et en modifiant alors tous les muscles d'un de ces groupes. Dans toutes les expériences dont j'exposerai les résultats, j'ai commencé par rechercher le courant différentiel, et ensuite par déterminer séparément le courant des deux piles opposées. Je n'ai jamais pris note que des courants différentiels de 5 degrés au moins, et j'ai toujours employé de l'eau de source pour liquide des cavités extrêmes de la pile. En employant des liquides plus conducteurs, les déviations deviennent trop grandes, et les plus petites différences entre les courants des deux piles deviennent considérables et peuvent tromper.

Toutes ces précautions que j'ai décrites, peut-être avec trop de soin, serviront à obtenir des résultats constants.

Le premier fait qu'on découvre en étudiant le courant musculaire sur des muscles appartenant à des animaux différents est celui de la durée différente de ce courant. Je suppose qu'on fasse préparer rapidement, et par plusieurs individus, un même nombre d'éléments musculaires appartenant à des grenouilles, à des pigeons, à des lapins. Il faut ensuite préparer trois piles composées d'un même nombre d'éléments dans chacune desquelles il n'y a que des muscles du même animal. J'essayai ces trois piles séparément l'une après l'autre et en perdant le moins de temps possible; tantôt je commençais par la pile formée avec les muscles de lapins, tantôt par celle des muscles de pigeon ou par l'autre. Les déviations données par chacune de ces trois piles, qui sont égales dans le nombre des éléments, sont très-différentes entre elles: la moindre est celle dont les éléments sont tirés de l'animal le plus élevé dans l'échelle.

Voici une des expériences, faite avec trois piles chacune de 8 éléments; la pile du muscle de lapin me donnait 8 degrés, celle du pigeon 14 degrés, celle des grenouilles 22 degrés.

Il est inutile de dire que ces déviations sont beaucoup plus grandes si l'on se sert d'eau légèrement salée dans les cavités extrêmes, au lieu d'eau distillée ou de source. Quinze minutes après l'expérience, on trouve une déviation de 4 degrés pour la première pile, de 10 degrés pour la seconde, et de 16 degrés pour la troisième. Une heure après, les signes du courant électrique ont totalement disparu, avec les muscles de lapin; on a à peine 2 ou 3 degrés avec les muscles de pigeon, et 8 ou 10 degrés sont encore donnés par les muscles de la grenouille. Si je laisse passer vingt-quatre heures, à peine je trouverais 2 ou 3 degrés dans la pile des grenouilles. Dans tous les cas, la direction du courant ne varie jamais.

Lorsqu'une fois les signes du courant électrique musculaire ont disparu, on a beau mouiller les muscles avec de l'eau pure ou légèrement salée, ces signes ne reparaissent plus.

En comparant entre elles deux piles du même nombre d'éléments, formés, l'une avec des morceaux d'anguille, et l'autre avec des demi-cuisses de grenouilles, j'ai obtenu avec la première des signes qui persistaient plus longtemps.

Mais quelle est l'intensité primitive du courant musculaire dans les différents animaux?

Quelle est cette intensité dans l'animal vivant?

Malheureusement, on ne peut répondre à cette question d'une manière directe par la voie de l'expérience: si l'on voulait prendre pour définitifs les résultats qu'on obtient en faisant une blessure sur le muscle découvert d'un animal vivant, et en enfonçant une des lames du galvanomètre dans l'intérieur de la blessure, tandis que l'autre est posée sur la surface du muscle blessé, on devrait conclure que l'intensité du courant électrique musculaire augmente avec le rang occupé par l'animal dans l'échelle des êtres. En effet, dans ces expériences, qui donnent le courant dû à un élément seul, on trouve de 30 à 40 degrés par la première immersion des lames dans les deux parties internes

et externes du muscle d'un mouton ou d'un lapin, tandis que l'on a à peine 5 à 6 degrés en opérant également sur les muscles d'une grenouille. Mais nous ne pouvons pas oublier que cette manière d'opérer ne mérite pas toute la confiance. Toutefois, il me semble qu'en nous arrêtant au résultat incontestable de la durée différente, après la mort, du courant musculaire dans les différents animaux, on est amené à une conclusion analogue à la précédente.

En effet, nous avons vu que le courant musculaire s'affaiblit après la mort, d'autant plus que les animaux sont plus élevés dans l'échelle et que cet effet est plus marqué dans les premiers instants après la mort. Il est donc permis de supposer que ce courant est au moins d'une égale intensité pour tous les animaux.

Nous exposerons par la suite les faits qui nous conduisent à conclure que l'intensité du courant musculaire dans l'animal vivant augmente avec son rang.

J'ai voulu étudier l'influence de la masse musculaire sur l'intensité de son courant. J'ai comparé pour cela deux piles opposées l'une à l'autre : une de ces piles avait tous les éléments formés d'une seule demi-cuisse de grenouille, tandis que les éléments en même nombre de l'autre pile étaient formés chacun de deux ou de trois demi-cuisses posées l'une sur l'autre.

Je n'ai jamais obtenu des signes bien distincts d'un courant différentiel. J'avouerai pourtant que ces signes, quoique très-faibles, ont été toujours dans le sens de la pile dont les éléments étaient d'une masse double ou triple de celle des éléments d'une autre pile. J'ai obtenu le même résultat en faisant mes piles avec des muscles pris sur un lapin et en les opposant l'une à l'autre. Les éléments d'une de ces piles étaient formés avec de larges tranches musculaires, et les éléments de l'autre se composaient de petits morceaux des mêmes muscles.

On doit être surpris d'un tel résultat, qui est tout à fait

différent de celui obtenu avec les piles formées avec des plaques métalliques : la différence est toutefois moins grande si l'on compare la pile musculaire à une pile composée de deux masses liquides, l'une acide, l'autre alcaline, qui réagissent à travers une membrane quelconque.

L'influence de la température sur l'intensité du courant musculaire mérite aussi d'être signalée. Si on fait les expériences que nous avons déjà décrites, aux différentes époques de l'année on s'aperçoit aisément, en opérant sur des grenouilles qui aient été exposées depuis longtemps au froid, que les signes de leur courant musculaire sont beaucoup plus faibles qu'à l'ordinaire. Je me rappelle très-bien que dans le mois de novembre 1842, le thermomètre fut à Paris pour plusieurs jours à zéro et au-dessous de zéro. Des grenouilles achetées à la halle dans ce temps ne me donnèrent presque plus aucun signe de courant musculaire ; tandis que j'en avais comme à l'ordinaire en opérant sur des grenouilles qui étaient conservées dans une chambre chaude au Jardin des Plantes.

Du reste, l'expérience est très-facile à faire en mettant quelques grenouilles dans un bocal de verre entouré de glace et rempli d'eau. L'expérience réussit encore mieux si l'on jette sur la glace une poignée de sel marin. Quelques minutes après, il n'y a plus de mouvements dans les grenouilles, et l'on pourrait les juger mortes : cela arrive en effet si on continue à les laisser dans le milieu froid. En les retirant après quinze ou vingt minutes de refroidissement, on peut encore les sauver en les mettant dans de l'eau légèrement chaude. J'ai préparé une pile de 10 éléments composés de demi-cuisses de grenouilles qu'on avait tenues dans l'eau froide à peu près à zéro pendant trente minutes. J'ai opposé à cette pile une pile semblable faite avec des demi-cuisses de grenouilles qu'on n'avait pas refroidies. Le courant différentiel de ces deux piles opposées était de 35 à 40 degrés dans le sens des grenouilles non refroidies. La pile des grenouilles refroidies

donnait 15 à 16 degrés, et l'autre 45. Lorsque les grenouilles n'ont pas été soumises pendant un assez long espace de temps à l'action du froid, leur courant musculaire n'est pas sensiblement différent de celui des grenouilles qui n'ont subi nullement l'action du froid. J'ai vérifié également sur une pile formée avec des muscles de tanche l'influence exercée par le refroidissement sur le courant musculaire.

Une pile de 4 éléments formés avec des muscles pris sur une tanche qu'on avait tenue pendant quelque temps à zéro, a donné 5 degrés, tandis que j'en avais 12 d'une pile du même nombre d'éléments appartenant à une tanche qu'on avait gardée dans de l'eau à + 12 degrés centigrades.

Sur les animaux à sang chaud, l'influence du froid sur le courant musculaire paraît moins grande que sur les animaux à sang froid. J'ai vérifié le fait sur un pigeon que j'avais tenu dans un milieu froid à 2 ou 3 degrés au-dessous de zéro pendant l'espace d'une demi-heure : une pile formée avec les muscles de ce pigeon n'était pas plus faible qu'une pile composée avec les muscles d'un pigeon semblable et qu'on n'avait pas refroidi.

Je dois encore rapporter ici un fait que j'ai eu occasion d'observer en étudiant l'action du froid sur le courant musculaire. J'ai commencé par refroidir brusquement un certain nombre de grenouilles que j'ai retirées, après quelques minutes, du milieu froid pour les passer ensuite dans de l'eau à 15 degrés. Les grenouilles ont tout à fait repris leurs mouvements, et on aurait pu les croire plus vivaces qu'auparavant. Une pile composée avec les demi-cuisses de ces grenouilles m'a toujours donné un courant plus fort que celui produit par une pile du même nombre d'éléments formés avec des demi-cuisses de grenouilles, qui n'ont été soumises à aucun changement de température.

Il faut donc que l'action du froid se prolonge sur les grenouilles pendant un temps suffisamment long, afin d'affaiblir

l'intensité du courant musculaire. Cette action du froid est d'autant moins grande, que l'animal appartient à un rang moins élevé dans l'échelle.

Dans les grandes chaleurs de l'été, les grenouilles sont, en général, moins robustes que dans les autres saisons. Les muscles de ces grenouilles sont blanchâtres, sans consistance, et l'on trouve ordinairement entre leur peau et leurs muscles une espèce d'épanchement séreux : on a beau préparer rapidement ces grenouilles, on ne les voit jamais saisies par ces convulsions tétaniques qu'on observe si souvent quand les grenouilles sont robustes. Les signes du courant musculaire sont bien plus faibles dans ces grenouilles, que j'appellerai malades.

En général, en faisant un très-grand nombre d'expériences, et en préparant quelques dizaines de grenouilles, en un jour, on est à même de constater que le courant musculaire est d'autant plus fort que les muscles de ces grenouilles sont plus rouges et plus consistants.

J'exposerai maintenant les résultats obtenus en étudiant l'influence du système nerveux sur le courant musculaire. Je me borne à rapporter ici quelques-unes des expériences; car elles m'ont toujours amené aux mêmes résultats, quoique variées et répétées plusieurs fois. J'ai préparé vingt grenouilles, que j'ai ensuite coupées à moitié, en rassemblant en deux groupes les deux moitiés de chaque grenouille; j'ai enlevé avec soin tous les gros filaments nerveux des muscles d'un des deux groupes, et ensuite j'ai composé deux piles de 10 éléments chacune, opposées l'une à l'autre: dans l'une de ces piles, tous les muscles avaient leurs nerfs, tandis que les muscles de l'autre pile en étaient privés. Je n'ai jamais obtenu aucun signe de courant différentiel supérieur à 3 ou 4 degrés, et tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre. Avec des piles ainsi préparées, j'ai vérifié ce même résultat sur les muscles des cuisses de pigeon.

Le courant musculaire ne varie donc ni dans sa direction,

ni dans son intensité, lorsqu'on altère l'intégrité du système nerveux moteur et sensorial.

L'expérience suivante prouvera cette conséquence encore plus évidemment : j'ai introduit dans la moelle épinière de six grenouilles, et précisément dans les dernières vertèbres, un fer rouge ; les six grenouilles ont perdu immédiatement tous les mouvements et toute la sensibilité de leurs membres inférieurs. J'ai laissé ces six grenouilles avec six autres grenouilles, qui n'avaient souffert aucun traitement, dans un bocal de verre, à la température de +8 à +10 degrés centigrades. Après quatre jours, les grenouilles, auxquelles on avait brûlé la moelle épinière, n'avaient rien gagné dans leurs membres inférieurs. J'ai préparé rapidement les douze grenouilles, et j'ai composé deux piles chacune de 10 éléments (1) : une de ces piles était composée de muscles appartenant aux grenouilles paralysées, et l'autre de muscles pris sur des grenouilles qui n'avaient rien souffert ; en opposant ces deux piles, j'ai trouvé un courant différentiel de 16 à 18 degrés, dans le sens de la pile composée avec les muscles des grenouilles paralysées : cette pile donnait un courant de 50 à 55 degrés, et l'autre un courant de 42 à 45 degrés. Les muscles des grenouilles auxquelles la moelle épinière avait été brûlée étaient très-sensiblement plus rouges que ceux des autres.

L'intégrité du système nerveux moteur et sensorial d'un muscle est donc tout à fait sans influence sur l'intensité du courant musculaire et sur sa direction.

J'ai préparé une solution aqueuse d'extrait d'opium, et une autre d'extrait alcoolique de noix vomique, pour dis-

---

(1) Avec douze grenouilles on peut certainement préparer quarante-huit demi-cuisses, mais il vaut bien mieux faire les expériences avec les demi-cuisses prises du côté des jambes. Les demi-cuisses du côté du bassin ne présentent jamais la surface d'un muscle aussi nette que celle des demi-cuisses du côté des jambes.

soudre les alcaloïdes en plus grande quantité; j'ai ajouté à l'eau quelques gouttes d'acide chorhydrique; j'ai introduit dans l'estomac d'un certain nombre de grenouilles, de dix à douze gouttes d'une de ces solutions. Dans différentes expériences, j'ai employé tantôt l'une et tantôt l'autre de ces solutions. Quelque temps après, les grenouilles commencent à s'assoupir, on les voit fixées dans une certaine position, et il n'est pas rare que plusieurs d'entre elles se contractent au moindre mouvement qu'on fait autour d'elles.

J'ai composé deux piles de demi-cuisses de grenouilles, et je les ai opposées l'une à l'autre : les éléments d'une de ces piles étaient pris sur des grenouilles ordinaires, et les éléments de l'autre étaient formés avec des muscles pris sur des grenouilles assoupies par les narcotiques. Malgré un très-grand nombre d'expériences, je n'ai jamais réussi à obtenir des signes constants et assez forts de courant différentiel. Je dois donc conclure que l'influence des poisons narcotiques est à peu près nulle sur l'intensité du courant musculaire. J'ai même, dans un seul cas, observé, et d'une manière bien distincte, que l'action du poison narcotique, à très-faible dose, avait augmenté les signes du courant musculaire.

Il est inutile de dire qu'en prolongeant pour longtemps l'action de ces poisons et qu'en les employant à fortes doses, de manière à tuer les grenouilles, on peut trouver quelque diminution dans l'intensité du courant musculaire. C'est comme si l'on employait les grenouilles mortes depuis un certain temps.

En opérant sur des muscles de pigeon soumis au même traitement que les grenouilles, je suis parvenu aux mêmes conclusions.

J'ai mis sous une cloche de verre un certain nombre de grenouilles : la cloche était disposée de manière à pouvoir y introduire un courant d'acide carbonique.

Les grenouilles commencent par sauter, ouvrent la bouche,

et après quinze minutes elles restent sans mouvement, de sorte qu'on pourrait les croire mortes.

Effectivement, si on ne les retire pas de l'acide carbonique, on ne parvient plus à les sauver.

J'ai préparé rapidement des grenouilles au moment même où elles restaient sans mouvement, et dans le même temps un aide préparait des grenouilles qu'on avait laissées dans leur état normal. De cette manière, j'ai pu comparer deux piles formées l'une avec des grenouilles ordinaires, l'autre avec des grenouilles qu'on avait gardées dans l'acide carbonique. Je ne rapporterai pas ici le nombre obtenu dans six expériences que j'ai tentées dans ce but : le résultat a été toujours le même. Le courant musculaire des grenouilles assoupies dans l'acide carbonique a la même intensité et la même direction que le courant produit dans les grenouilles ordinaires. J'ai vérifié ce résultat avec les muscles d'un pigeon tué dans l'acide carbonique. On avait eu soin de tuer l'autre pigeon au moment même où l'on s'apercevait de la mort de celui qui était dans l'acide carbonique.

Avec le même appareil, j'ai pu soumettre des animaux à l'action de l'hydrocyanique, de l'hydrogène arséniqué et de l'hydrogène sulfuré.

M. Piria, mon collègue et ami, a bien voulu m'aider dans mes expériences: je le prie de recevoir ici mes remercîments publics.

En faisant ces expériences avec des grenouilles, j'avais soin de tuer des grenouilles ordinaires au moment même où je voyais s'agiter celles qui étaient soumises à l'action des poisons gazeux. J'ai trouvé que le courant musculaire des grenouilles empoisonnées avec l'acide hydrocyanique ou avec l'hydrogène arséniqué avait la même direction et à peu près la même intensité que le courant musculaire des grenouilles auxquelles on n'avait pas fait subir l'action de ces poisons. J'ai dit que l'intensité des deux courants musculaires était à peu près la même, ayant toujours observé

un très-petit courant différentiel dans le sens des grenouilles qu'on n'avait pas empoisonnées. J'ai vérifié sur les pigeons ces mêmes faits.

L'influence de l'hydrogène sulfuré sur l'intensité du courant musculaire est, au contraire, plus remarquable et mérite d'être signalée. Il est inutile de dire que j'ai opéré avec ce gaz comme avec les autres. J'ai opposé deux piles dont chacune était de 12 éléments formés de demi-cuisses de grenouilles. Douze de ces demi-cuisses appartenaient à des grenouilles ordinaires, et les douze autres de la seconde pile à des grenouilles tuées dans l'hydrogène sulfuré.

Le courant différentiel de ces deux piles opposées a été de 26 degrés dans le sens des grenouilles ordinaires; la pile de ces grenouilles 30 degrés et l'autre des grenouilles tuées dans l'hydrogène sulfuré donnait 5 à 6 degrés qui étaient toujours dans le sens du courant musculaire. Dans une autre expérience, avec deux piles, dont chacune était formée de 8 éléments, j'ai obtenu 15 degrés de courant différentiel dans le sens de la pile des grenouilles ordinaires.

Dans une troisième expérience, avec deux piles chacune de 7 éléments, j'ai obtenu 12 degrés de courant différentiel, et toujours dans le sens de la pile composée des grenouilles qui n'avaient pas subi l'action de l'hydrogène sulfuré. J'ai déterminé le courant de ces deux piles séparément quinze minutes après leur préparation : la pile des grenouilles ordinaires m'a donné encore 15 degrés, tandis que l'autre a produit une déviation presque insensible. En opérant sur des pigeons, je suis parvenu à des résultats tout à fait semblables. J'ai mis un pigeon sous une cloche dans laquelle j'ai fait entrer un peu d'hydrogène sulfuré. L'animal est mort presque à l'instant, et en même temps j'ai tué un autre pigeon. J'ai préparé rapidement ces deux pigeons de manière à former deux piles musculaires que j'opposais l'une à l'autre en opérant suivant la méthode que j'ai décrite bien des fois. J'ai obtenu, dans tous les cas, un courant

différentiel très-sensible. Avec deux piles, chacune de 7 éléments, j'ai obtenu successivement 15, 10, 8 degrés du courant différentiel dans le sens du pigeon qui n'avait pas subi l'action de l'hydrogène sulfuré.

Nous pouvons résumer dans les termes suivants les résultats principaux que nous venons de rapporter :

1°. L'intensité du courant électrique musculaire varie pour les animaux à sang froid proportionnellement à la température du milieu dans lequel ils ont vécu pendant un certain temps;

2°. La durée de ce courant après la mort est d'autant plus courte que l'animal est plus élevé dans l'échelle des êtres;

3°. L'intensité du courant musculaire varie avec le degré de nutrition du muscle, et il est toujours plus fort dans les muscles qui sont engorgés de sang et enflammés;

4°. Ce courant est tout à fait indépendant de l'intégrité du système nerveux moteur et sensorial et de l'activité de ce système;

5°. L'influence des poisons narcotiques est nulle ou très-faible sur ce courant; parmi les différents poisons gazeux, l'hydrogène sulfuré seul agit d'une manière remarquable pour affaiblir l'intensité du courant musculaire : la direction du courant musculaire est constante dans tous les cas.

De la fonction du système nerveux dans le courant électrique musculaire, et dans le courant propre de la grenouille.

En exposant les expériences qui prouvent l'existence du courant électrique musculaire et celle du courant propre de la grenouille, nous avons vu que ces deux courants persistaient lorsqu'on avait coupé, et même depuis quelque temps, la moelle épinière et les nerfs des animaux soumis à l'expérience. Nous avons vu également que le courant propre de la grenouille avait la même direction et la même intensité, lorsque les nerfs lombaires entraient dans le circuit, et qu'ils agissaient comme la partie supérieure de la cuisse dans

laquelle ces nerfs pénétraient. La fonction du système nerveux, dans ces courants, paraissait bien différente de celle qu'on avait supposée : en effet, cette fonction semble se réduire à celle d'un corps conducteur qui conduit le courant développé dans la partie du muscle de laquelle il est plus rapproché. Il importait de bien établir cette conséquence.

J'ai préparé rapidement quatre jambes de grenouilles, auxquelles j'ai laissé attaché un long filament nerveux, composé de toute la partie lombaire et de la partie crurale qui est cachée dans la cuisse. Avec ces quatre jambes, j'ai composé la pile en posant le filament nerveux sur l'extrémité de la jambe de chaque élément. Cette pile, *fig.* 6, m'a donné de 4 à 5 degrés dans le sens du courant propre, c'est-à-dire d'un courant dirigé des pieds à la tête dans la grenouille. Ensuite, j'ai replié les filaments nerveux sur chaque jambe, et j'ai de nouveau composé la pile en faisant toucher directement entre chaque élément l'extrémité supérieure de la jambe sur l'extrémité inférieure. Le courant propre que j'ai obtenu a été de 10 à 12 degrés. On voit clairement, dans cette expérience, que le filament nerveux a agi tout à fait comme la partie supérieure de la jambe, ou bien comme l'aurait fait la cuisse si on avait opéré sur la demi-grenouille. La présence du nerf n'a produit que l'affaiblissement du courant, ce qui est bien naturel si l'on réfléchit à la mauvaise conductibilité de la substance nerveuse, à la plus grande longueur du circuit, à son petit diamètre, etc. J'ai préparé de mon mieux huit cuisses de grenouilles en désarticulant aussi bien que possible leurs jambes, et je leur ai laissé le nerf lombaire. Ensuite, j'ai coupé ces cuisses presque à moitié, en ayant bien soin de conserver le filament nerveux : de cette manière, j'obtenais une demi-cuisse, qui était celle du côté de la jambe, et qui était réunie à un long filament nerveux. Avec 8 éléments pareils, j'ai composé ma pile, en posant chaque filament nerveux sur la surface musculaire de chaque

demi-cuisse. Cette pile, *fig.* 7, m'a donné 12 degrés du courant musculaire, qui était dans ce cas dirigé de l'intérieur du muscle au nerf dans l'animal, ou bien du nerf à la surface du muscle.

Dans cette expérience, le filament nerveux agit comme l'intérieur du muscle dans lequel il se ramifie.

Cette même expérience réussit très-bien avec les jambes de pigeon ou de lapin. Il faut découvrir dans ces jambes le filament nerveux ou le nerf crural qui est caché dans le muscle. On compose alors la pile en faisant toucher dans chaque élément le nerf avec la surface du muscle, au lieu de faire toucher l'intérieur du muscle avec sa surface. Des piles ainsi formées donnent le même courant musculaire, et seulement ce courant est, dans tous les cas, plus faible quand le filament nerveux entre dans le circuit.

On voit donc que, soit dans le courant propre de la grenouille, soit dans le courant musculaire, la direction du courant est tout à fait indépendante de la présence du nerf, qui n'agit que comme mauvais conducteur, représentant l'état électrique de la partie du muscle qui lui est le plus rapproché.

Voici d'autres expériences qui prouveront davantage cette même conséquence.

Je suppose qu'on ait préparé des cuisses de grenouille, comme je viens de le dire, c'est-à-dire sans jambes et avec leurs nerfs lombaires. Je coupe les cuisses à moitié, en enlevant la demi-cuisse inférieure au lieu d'enlever la moitié supérieure, comme je viens de dire. Je compose la pile avec ces éléments, en faisant toucher le nerf avec l'intérieur du muscle.

Cette pile, *fig.* 8, me donne le courant musculaire dirigé toujours de l'intérieur du muscle à la surface, c'est-à-dire de l'intérieur du muscle au nerf dans ce cas. Voilà donc la même direction dans le courant musculaire, relativement aux parties elles-mêmes, intérieur et surface

du muscle : quant au nerf pourtant, la direction du courant est renversée.

Je suppose qu'on répète toutes les expériences que j'ai décrites, en mettant, au lieu du filament nervcux, une petite bande de papier imbibée d'eau: on trouve, comme j'ai toujours trouvé, que la direction du courant est toujours la même, en employant le conducteur humide au lieu du nerf.

C'est ici que je rapporterai une expérience dont le résultat découle nécessairement de ceux que nous avons déjà déduits.

Je suppose qu'on ait préparé des demi-grenouilles, et qu'on ait coupé et enlevé à ces demi-grenouilles la demi-cuisse supérieure. De cette manière, chaque élément se trouve composé de la jambe réunie à sa demi-cuisse. Une pile composée, *fig.* 9, avec ces éléments qui se touchent entre eux par la partie inférieure de la jambe, et par l'intérieur du muscle de la demi-cuisse, donne un courant qui est dirigé dans le sens du courant propre de la grenouille, mais qui est bien plus faible que celui qui serait donné par une pile composée d'un nombre égal des demi-grenouilles entières. Ce résultat est une conséquence nécessaire de l'existence dans le même animal, la grenouille, du courant propre et du courant musculaire.

Rappelons-nous que la jambe seule de la grenouille donne le courant propre, et n'oublions pas que le courant musculaire donné par la demi-cuisse est dirigé toujours de l'intérieur du muscle à la surface dans l'animal. Il en résulte que, dans la pile précédemment décrite, *fig.* 9, il doit y avoir deux courants circulant en sens contraire qui devront nécessairement s'affaiblir réciproquement. Et puisque dans cette même disposition on obtient un courant dirigé dans le sens du courant propre, il faut en conclure que ce courant est plus intense dans le membre de la grenouille que dans le courant musculaire. J'ai fait cette même expérience en laissant le filament nerveux lombaire et une partie

du crural réuni à la demi-cuisse et à la jambe. J'ai composé la pile en faisant toucher ensemble le nerf et l'extrémité de la jambe. Le courant que j'ai obtenu, quoique encore plus faible que celui de l'expérience précédente, a été toujours dans le sens du courant propre. En mettant, au lieu du nerf, une bande de papier imbibée d'eau, la déviation du courant n'a pas changé.

La fonction du nerf se trouve donc bien établie, par ces expériences : son rôle est toujours celui d'un corps faiblement conducteur qui représente l'état électrique de la partie du muscle de laquelle il est le plus rapproché.

Je rapporterai enfin quelque autre expérience qui prouvera la même chose.

J'ai préparé des demi-cuisses de grenouilles qui étaient réunies à leurs nerfs lombaires. J'avais désarticulé les jambes de manière à avoir le moins possible de l'intérieur du muscle à découvert. J'avais fait la même chose pour la partie supérieure de la cuisse, en enlevant le bassin. Mais il est très-facile à concevoir, pour ceux qui ont un peu présente l'anatomie de la grenouille, qu'en enlevant le bassin il est impossible de ne pas avoir à la partie supérieure de la cuisse une petite portion du muscle mis à nu. Une pile composée avec ces éléments, dans lesquels le nerf est posé sur la surface du muscle de la partie inférieure de la cuisse, m'a donné des signes très-faibles de courant électrique, et il a fallu employer 15 à 20 éléments réunis pour parvenir à un résultat bien constant. Le courant qu'on obtient ainsi est toujours dirigé, comme le courant musculaire, de la partie supérieure de la cuisse à l'inférieure, c'est-à-dire de l'intérieur du muscle à la surface. L'intérieur du muscle est, dans ce cas, représenté par la petite portion intérieure du muscle qui est mis à nu en coupant le bassin. Le nerf entrant dans le circuit, on le voit fonctionner comme la partie intérieure du muscle avec laquelle il est en contact. Si l'on coupe ces cuisses à moitié, de manière à enlever les demi-cuisses infé-

rieures, on pourra composer, avec les demi-cuisses qui restent réunies aux nerfs lombaires, deux piles différentes. Nous avons déjà parlé, dans ce chapitre, d'une de ces deux piles; c'est celle qui est obtenue en plaçant le nerf au contact de l'intérieur de la cuisse qu'on a obtenu en la coupant à moitié. La pile, *fig.* 8, ainsi formée, donne le courant musculaire dirigé dans l'animal de l'intérieur du muscle à la surface, ou de l'intérieur du muscle au nerf lombaire, si ce nerf entrait dans le circuit. Mais on peut encore disposer la pile différemment en posant le filament nerveux sur la surface musculaire de la demi-cuisse. Dans cette disposition, *fig.* 10, l'intérieur du muscle n'intervient plus, et le courant, bien plus faible que le précédent qu'on obtient, est dirigé comme si la cuisse entière était dans le circuit, c'est-à-dire de la partie supérieure de la demi-cuisse ou du nerf lombaire à la surface du muscle dans l'animal. Nous avons déjà dit que ce courant musculaire était dû à la petite portion du muscle qui était mis à nu en coupant le bassin.

Le courant obtenu dans la pile, *fig.* 8, est donc un courant différentiel qui circule dans le sens de celui des deux courants musculaires qui est dû à la plus grande portion de l'intérieur du muscle qui est mis à découvert et qui entre dans le circuit. C'est dans cette occasion que je dois parler des expériences faites par MM. Pacinotti et Puccinotti. Ces deux savants faisaient leurs expériences en plongeant les deux lames du galvanomètre, l'une dans les muscles, l'autre dans le cerveau de l'animal vivant. En faisant cette expérience sur un grand nombre d'animaux, ces observateurs ont obtenu une déviation assez grande dans l'aiguille de leur galvanomètre, due à un courant constamment dirigé du cerveau aux muscles dans l'animal : ils ont trouvé que ce courant n'avait pas la même intensité dans tous les animaux, et qu'en tenant le circuit fermé, il y avait, dans quelques cas bien rares, une augmentation dans le courant, et que cela avait lieu lorsque les animaux étaient pris par des convul-

sions très-fortes. J'avoue que, quand j'ai pensé à répéter ces expériences, j'aurais voulu trouver une méthode plus convenable et plus à l'abri de toute objection que celle employée par les expérimentateurs pisans.

En effet, toutes les fois qu'on a introduit la lame métallique dans le cerveau, c'est une grande hémorragie qui survient après cette opération, et la lame qui est dans le cerveau se trouve ainsi mouillée de sang. Il y a plus : la lame du cerveau est toujours plongée après l'autre, dans le but de conserver l'animal vivant pour le moment où le circuit doit être fermé. Or, nous savons qu'il y a un courant dirigé du sang à l'eau dans l'arc liquide ; nous savons également qu'en plongeant les deux lames de platine du galvanomètre l'une après l'autre, il y a un courant dirigé dans le liquide de la lame plongée la dernière à l'autre restée dans le liquide. Si l'on admet que ces deux causes interviennent dans les expériences dont je parle, on trouvera naturel que le courant soit dirigé, dans l'animal, de la lame plongée dans le cerveau à celle plongée dans le muscle. Ne pouvant pas changer fondamentalement la méthode de ces expériences, j'ai tâché d'opérer de manière à établir la part qui était due, dans les résultats de ces expériences, aux deux causes soupçonnées.

J'ai employé des lames de platine réunies au galvanomètre, après les avoir vernies en grande partie, et je n'en ai laissé à découvert qu'une portion d'un demi-centimètre carré. J'ai tâché également de découvrir le cerveau sur le pigeon et d'enfoncer la lame en répandant le moins de sang possible. Quelquefois l'expérience réussit presque parfaitement. J'ai, dans d'autres expériences, plongé dans le cerveau une des deux lames du galvanomètre avant celle qui doit être introduite dans les muscles ; enfin, au lieu d'introduire une des deux lames dans les muscles, je me suis borné à en toucher la surface. Je dois dire que, malgré ces différences dans la manière d'opérer, la déviation obtenue dans la première immersion a été toujours dans le même sens, c'est-à-dire que

le courant a été dirigé du cerveau aux muscles dans l'animal. L'intensité du courant est très-variable : j'ai obtenu quelquefois 80 degrés et même davantage, et quelquefois 10 à 15 degrés et toujours dans la première immersion. J'ajouterai encore que ce courant ne persiste dans sa direction que pour la première immersion. A la seconde ou à la troisième immersion, le courant est très-affaibli, et bien souvent son sens est renversé. J'ai vu également, en laissant le circuit fermé, que pendant les contractions de l'animal, quelquefois la déviation devenait plus grande; mais il est difficile de ne pas rapporter ce résultat au frottement des lames qui sont dans l'intérieur des blessures. En effet, sans les contractions de l'animal, si l'on fait un peu mouvoir les deux lames dans l'intérieur des blessures, la déviation est presque toujours rendue plus grande : ce frottement change la surface des lames. En voulant admettre les conséquences tirées de leurs expériences par MM. Pacinotti et Puccinotti, il faudrait dire que le système nerveux réuni dans le cerveau fonctionne comme la partie intérieure des muscles dans lesquels ce système est ramifié.

Il ne serait pas moins difficile pourtant, malgré cette hypothèse, de concevoir que la direction du courant soit la même en touchant avec une des lames indifféremment l'intérieur du muscle et sa surface.

De nouvelles expériences éclairciront ce point.

A part les expériences dont nous avons parlé en dernier lieu, il est bien établi, par mes recherches, que *la fonction des nerfs donne le courant musculaire, et que dans le courant propre de la grenouille, elle se réduit simplement à celle d'un corps très-peu conducteur, qui représente l'état électrique de la partie du muscle, intérieur ou surface, de laquelle il est le plus rapproché.*

Le système nerveux doit peut-être exercer sur ce courant un autre rôle, bien moins direct certainement que celui précédemment établi. C'est celui de l'influence du système

nerveux dans la nutrition du muscle; mais il nous est impossible de le prouver par des expériences directes.

Vues théoriques sur la cause du courant électrique musculaire.

Les résultats auxquels nous sommes parvenus sont bien loin de prouver l'existence de l'électricité libre dans les animaux vivants. Ces mêmes résultats ne conduisent pas non plus à conclure la circulation de l'électricité dans les filaments nerveux répandus dans les muscles des animaux vivants. Il est également bien prouvé que les signes du courant que nous avons trouvés dans les masses musculaires persistent sans l'intégrité du système nerveux, et même après que ce système a cessé d'être capable, étant irrité, d'éveiller les contractions. Les signes du courant électrique apparaissent dans les masses musculaires, lorsque le circuit est établi avec un conducteur quelconque entre des parties de ces masses qui diffèrent très-probablement entre elles de structure et de fonction. C'est entre l'intérieur du muscle et sa surface qu'on trouve toujours le courant dirigé dans le muscle même de l'intérieur à la surface; et même les signes du courant électrique que nous avons obtenus, quoique persistants plus ou moins longuement après la mort de l'animal, cessent toujours après un certain temps, qui est d'autant plus grand que l'animal appartient à un ordre inférieur. Il faut bien conclure que, pour la production de ce courant, la disposition organique qui constitue la fibre musculaire vivante est aussi nécessaire que l'action quelconque qui la maintient dans un tel état. Ceci est d'ailleurs confirmé par l'influence exercée sur le courant musculaire par la circulation du sang, par la rougeur des masses musculaires, par leur état d'inflammation. Ces conclusions découlent nécessairement de l'expérience.

N'est-il pas naturel de supposer que la nutrition telle qu'on la conçoit dans le muscle et dans toutes les parties des animaux vivants, développe de l'électricité?

Il serait bien difficile de ne pas l'admettre. En effet, il est aujourd'hui bien prouvé, par les célèbres travaux de MM. Dumas et Boussingault, que l'action de l'oxygène du sang artériel se porte sur tous les points d'un corps vivant, que toutes les parties de l'organisme sont renouvelées sans cesse, et que partout une espèce de combustion a lieu qui développe de l'acide carbonique et dégage de la chaleur. Or, nous ne pouvons pas admettre qu'une telle action chimique ait lieu sans développement d'électricité.

Un exemple pris dans des phénomènes tout à fait inorganiques nous mettra sur la voie pour entendre comment l'action chimique qui intervient dans la vie du muscle peut développer cette électricité, qui est mise en évidence par le procédé que nous avons décrit.

Lorsqu'une lame métallique plongée dans de l'eau acidulée est oxydée par l'oxygène de cette eau et ensuite dissoute dans l'acide, nous admettons qu'une énorme quantité d'électricité est développée pendant cette action ; nous admettons encore qu'au fur et à mesure que les deux états électriques sont développés, ils se recomposent et se neutralisent ainsi. Ce n'est qu'avec des dispositions convenables dans l'expérience, que nous parviendrons à obtenir libres les électricités qui sont développées dans l'action chimique. Réunissons à cette lame métallique qui se dissout dans l'acide, une autre lame qui ne soit pas attaquée, et faisons que cette seconde lame métallique plonge aussi dans l'eau acidulée. Le circuit se trouve, par là, établi, et le courant électrique circule du métal attaqué à l'autre dans le liquide, et de celui-ci au premier dans l'arc métallique.

La lame métallique attaquée est, dans le phénomène du courant musculaire, représentée par la fibre même du muscle; le sang artériel, c'est le liquide acidulé ; la surface du muscle ou tout autre corps conducteur qui n'est pas fibre musculaire, mais qui est en contact avec lui, représente la seconde lame métallique qui ne souffre pas l'action chimique et qui

sert seulement à fermer le circuit. La direction du courant musculaire est bien celle qui serait due à une action chimique telle que nous nous la sommes représentée dans le muscle.

Le système nerveux peut ainsi agir de deux manières bien distinctes dans la production du courant musculaire. C'est ce que nous avons trouvé par l'expérience.

Le système nerveux agit d'abord, comme tout conducteur imparfait qui entre dans un circuit et qui ne compose pas la source de l'électricité; il représente l'état électrique de la masse musculaire, intérieur ou surface, de laquelle il est le plus rapproché. Cette première fonction du nerf est purement physique. Le système nerveux doit agir encore pour la conservation de la cause qui dégage l'électricité; car la nutrition s'opère sous l'influence de ce système; mais, comme on ne peut pas admettre que l'action chimique qui intervient dans la nutrition soit immédiatement arrêtée ou suspendue en coupant le nerf moteur qui est ramifié dans une certaine partie du corps vivant, il arrivera que le courant électrique musculaire pourra persister même après qu'on aura coupé le nerf moteur du muscle.

L'intégrité du système nerveux n'est donc pas directement nécessaire dans la production du courant électrique musculaire, et cette intégrité l'est plus ou moins, comme l'expérience le prouve, selon que la vie de l'animal est plus ou moins centralisée.

Ces vues hypothétiques, qui me semblent satisfaire d'une manière générale à l'explication du courant musculaire, et qui sont conformes aux théories actuelles de l'électricité, ne peuvent pas, malheureusement, s'étendre aussi bien au phénomène du courant propre de la grenouille.

J'ai cherché inutilement l'existence d'un courant électrique analogue au courant propre de la grenouille dans un très-grand nombre d'animaux, je n'ai jamais trouvé que le courant musculaire. Les animaux les plus rapprochés de la grenouille, tels que des salamandres, des anguilles, des

tortues, ne m'ont jamais donné que le courant musculaire : dans tous les cas, il a fallu toujours, pour avoir les signes d'un courant électrique, avoir dans le circuit l'intérieur du muscle et sa surface. Dans la grenouille seule, on trouve en même temps le courant musculaire et ce courant propre, qui existe sans altérer le muscle, sans mettre à nu sa partie interne, et qui est dirigé de la surface du muscle à son nerf dans l'animal.

En comparant entre elles les circonstances qui influent sur ces deux courants, on peut dire qu'elles se ressemblent entièrement : ce qui augmente ou affaiblit l'intensité d'un de ces deux courants produit sur l'autre le même effet. La seule différence remarquable qui existe entre ces deux courants est celle de la persistance plus grande, après la mort de l'animal, du courant propre de la grenouille en comparaison du courant musculaire. Une pile d'un certain nombre de demi-cuisses de grenouilles cesse de montrer le courant musculaire longtemps avant qu'une autre pile d'un même nombre de jambes de grenouilles ou de grenouilles entières ne le fasse pour les signes du courant propre.

Comment peut-on trouver dans une demi-grenouille la cause d'un courant électrique?

Comment rapprocher l'origine quelconque de ce courant de celle du courant musculaire?

Les explications qu'on a données du courant propre de la grenouille peuvent se réduire à deux : dans l'un, on admet que ce courant est dû à l'inégale température du muscle et du nerf; cette inégalité serait due à la différence de l'évaporation dans ces deux parties de l'animal. Le courant propre deviendrait ainsi un courant thermo-électrique. Quiconque a parcouru avec un peu d'attention ses recherches, s'apercevra bien aisément qu'il est impossible de donner du courant propre une explication plus contraire aux faits. Un courant qui n'est sensible qu'à un galvanomètre à long fil, qui traverse des couches liquides assez épaisses, qu'on ob-

tient en faisant toucher muscle avec muscle, qui se produit en tenant les parties animales dans l'eau, ne peut être certainement un courant d'origine thermo-électrique. Dans l'autre hypothèse, on admet que le courant propre est dû à une action électro-chimique, et il faut pour cela supposer que la jambe de la grenouille soit chargée d'alcali ou de sel, tandis que la cuisse ou le nerf lombaire contiendrait de l'acide ou de l'eau moins salée. Mais quelle est l'analyse chimique de ces parties de la grenouille qui permettra de faire ces hypothèses? Et, après cela, comment entendre dans cette explication électro-chimique du courant propre de la grenouille, l'influence que nous avons trouvée de l'hydrogène sulfuré, de l'état tétanique, du froid, de l'état d'inflammation, etc., sur ce courant même? Comment expliquer l'existence de ce courant dans la seule jambe, la durée toujours petite de ce courant?

Nous pouvons donc encore nous demander la cause du courant propre et son rapprochement du courant musculaire.

Il est impossible de faire une réponse à ces questions, je me bornerai à une seule remarque dans le but de détruire une espèce d'opposition qui n'est qu'apparente entre le courant musculaire et le courant propre de la grenouille. Dans la demi-cuisse de la grenouille, qui est prise du côté de la jambe, le courant musculaire est dirigé de la tête aux pieds : en prenant la grenouille ou la jambe seule, le courant propre est dirigé des pieds à la tête. Enfin, si l'on prend la demi-cuisse supérieure du côté du bassin, son courant musculaire sera dirigé des pieds à la tête.

Dans le premier exemple du courant musculaire, on pourrait voir dans ce courant une direction contraire à celle du courant propre; mais dans l'exemple de la demi-cuisse supérieure prise du côté du bassin, le courant musculaire se trouve dirigé comme le courant propre. L'opposition dans la direction des deux courants n'est qu'apparente, et en par-

lant le langage des faits, on doit dire que le courant musculaire est toujours dirigé dans l'animal de l'intérieur du muscle à la surface.

En voulant rapprocher l'origine du courant propre de celle que nous avons admise pour le courant musculaire, nous devrions supposer que, par une liaison qui nous est tout à fait inconnue, et que peut-être l'anatomie serait appelée à découvrir, la surface tendineuse qui compose la plus grande partie de la jambe de la grenouille représenterait l'intérieur du muscle; mais tout cela roule jusqu'ici dans de vagues et pures hypothèses.

Sur les lois de l'induction des courants par les courants;

PAR M. ABRIA,

Professeur à la Faculté des sciences de Bordeaux.

De la réaction des diverses parties du système induit lors de la rupture du courant principal.

Le procédé dont je me suis servi dans mes recherches précédentes (1) et qui consiste à mesurer l'effet d'induction par le degré de magnétisme développé, permet d'apprécier l'affaiblissement qu'éprouve l'intensité du courant induit lorsqu'une spirale fermée est dans le voisinage de la spirale induite. Cet affaiblissement est occasionné sans aucun doute par le courant contraire de troisième ordre que détermine dans la spirale induite le courant de deuxième ordre de la spirale voisine; de sorte que si deux spirales fermées sont soumises à l'action d'un même courant inducteur, la rupture de ce dernier fait naître dans chacune d'elles un courant de deuxième ordre, et ces deux courants induisent chacun dans la spirale voisine un courant de troisième ordre et de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome III.

sens opposé, qui diminue par conséquent l'effet du courant de deuxième ordre. Les expériences citées à la fin de mon dernier Mémoire démontrent que la diminution occasionnée dans chaque spirale induite par le courant de l'autre dépend non-seulement de l'intensité de ce dernier, mais aussi de sa position par rapport au système inducteur. Si l'on suppose, par exemple, trois spirales planes A, B, C, *Pl. II, fig.* 1, égales, superposées et très-rapprochées, l'intensité du courant induit dans l'une quelconque d'entre elles par l'une des deux autres est la même, à très peu-près, lorsque la troisième spirale est ouverte. Lorsqu'elle est fermée, les résultats sont très-différents. Si la spirale du milieu B sert d'inductrice, le courant induit dans A diminue dans un certain rapport lorsqu'on ferme C, et le courant induit dans C s'affaiblit quand on ferme A dans un rapport qui diffère peu du premier. Si le courant principal traverse, au contraire, l'une des spirales extrêmes, A par exemple, le courant induit dans C est fortement réduit par l'action de B, tandis que le courant de B est bien moins diminué par l'action de C.

Il me paraît impossible d'expliquer ces résultats si l'on admet que les forces émanées du fil inducteur, et auxquelles sont dus les phénomènes d'induction, sont fonctions de la distance seule : ils s'expliquent, au contraire, d'une manière satisfaisante en supposant ces forces fonctions de la distance et du temps, ce qui revient à attribuer l'induction à un mouvement émané du fil inducteur. Dans cette hypothèse, en effet, l'action de A ne peut se transmettre à C qu'après avoir traversé la spirale du milieu B; C reçoit *simultanément* l'action du courant principal de A et l'action contraire du courant de deuxième ordre induit dans B. La spirale B ne reçoit l'action contraire du courant de deuxième ordre induit dans C, qu'un certain temps après avoir éprouvé l'action du courant principal de A : ce temps est égal à deux fois celui nécessaire pour que l'action se transmette de B à C.

L'inégalité que l'on observe dans les deux affaiblissements proviendrait de la différence entre les intervalles de temps qui séparent les actions contraires subies par chaque spirale induite, et en outre des intensités respectives des divers courants induits.

Je suis arrivé à des conséquences analogues en employant des spirales autres que celles dont je m'étais déjà servi, et il serait inutile de rapporter ici les valeurs numériques que j'ai obtenues. Mais j'ai pensé qu'il était important d'examiner si l'on serait conduit aux mêmes résultats en étudiant les autres effets que les courants d'induction peuvent produire. Si l'on fait parcourir le fil d'un galvanomètre à ces courants, on trouve (1) que ceux de troisième, quatrième, cinquième, etc., ordre manifestent à peine leur présence, quoiqu'ils soient très-sensibles par les effets d'aimantation ou par les secousses. Les courants de deuxième ordre induits à la rupture et à l'établissement du circuit voltaïque sont égaux si l'on fait attention seulement aux déviations galvanométriques, et n'éprouvent aucun affaiblissement par l'influence de spirales ou de plaques métalliques autres que le fer doux. Je me suis assuré que, d'après les indications du galvanomètre, la quantité d'électricité développée par induction varie proportionnellement au nombre des éléments inducteurs et à la quantité d'électricité qui traverse chacun d'eux; qu'elle est en raison inverse de la longueur réduite du circuit induit, proportionnelle à la section des éléments induits et la même dans chaque élément, qu'ils soient juxtaposés ou séparés par une matière isolante. Ces effets proviennent probablement de ce que l'attraction du courant sur l'aiguille aimantée, et par suite la déviation de celle-ci, dépendent seulement de la quantité absolue d'électricité développée, et nullement de la durée de la perturbation, pourvu qu'elle soit très-courte.

(1) Henry, *Transactions of the american philozophical society*, tome VIII.

Quoi qu'il en soit, la différence entre les effets galvanométriques et ceux d'aimantation rendait indispensable l'étude des autres effets physiologiques, calorifiques, lumineux ou chimiques, que peuvent produire les courants d'induction. Je vais rapporter les résultats auxquels je suis arrivé dans cette étude en insistant principalement sur ceux qui me paraissent mettre en évidence l'influence du temps dans ces phénomènes.

Effets physiologiques. — Trois fils de cuivre de $0^{mm},64$ de diamètre, et de 160 mètres de longueur, recouverts de soie, ont été entortillés ensemble et enroulés en spirale plane. Celle-ci a été soumise à l'action d'une seconde spirale de 24 tours environ, de même diamètre que la première, formée avec un fil de $2^{mm},5$ et dont les deux extrémités pouvaient communiquer avec celles d'un élément voltaïque. Lorsqu'on saisissait les deux bouts d'un même fil (les deux autres étant ouverts), on ressentait à chaque rupture du courant principal des secousses extrêmement vives, qui ne varient pas en doublant ou en triplant la section du fil induit, mais qui augmentaient notablement lorsqu'on rendait sa longueur double ou triple. Une deuxième spirale, de trois fils isolés, semblable à la première, fut préparée, et on la plaça au-dessus de cette dernière, *fig.* 2. A représente la spirale primaire de 24 tours; B et C les deux spirales formées chacune de trois fils de 160 mètres de long.

Cela posé, on compara d'abord les secousses obtenues à la rupture du circuit primaire lorsqu'on prenait successivement pour circuit induit un fil de 160 mètres dans B et un fil d'égale longueur dans C (tous les autres étant ouverts). On observa, ainsi qu'il était naturel de s'y attendre, que les secousses de B étaient plus vives que celles de C: néanmoins, il n'y avait pas une très-grande différence, mais les secousses de C devenaient presque nulles lorsqu'on fermait le fil B: pour ressentir quelques effets, il fallait interrompre très-rapidement le courant inducteur en pro-

j'ai employé le moyen suivant qui m'a complétement réussi.

Deux lames minces d'antimoine et de bismuth sont soudées l'une à l'autre, et chacune d'elles a un fil de cuivre destiné à les faire communiquer avec un galvanomètre thermo-électrique très-sensible. Un fil de cuivre d'un quart de millimètre, recouvert de soie, fait quatre ou cinq circonvolutions autour de la soudure, et communique avec les extrémités du circuit induit.

Si l'on emploie pour spirales primaire et secondaire des spirales de gros fil, et si l'on dispose les roues de manière à lancer dans le circuit induit, et par suite dans le fil de cuivre, une série de courants directs, le fil s'échauffe ainsi que la soudure, et l'aiguille du galvanomètre est déviée de sa position d'équilibre. Mais il faut prendre quelques précautions pour obtenir des résultats constants et comparables. L'un des points les plus importants est celui relatif à la permanence du contact entre les dents de chaque roue et les ressorts. Les roues doivent être parfaitement tournées, et le meilleur moyen de savoir si, pendant les expériences, le contact est établi convenablement, consiste à placer une boussole dans le circuit principal : la déviation de l'aiguille doit rester constante dans le mouvement, et l'intensité correspondante doit être dans un rapport constant, quelle que soit la vitesse de la roue, avec l'intensité du courant dans l'état de repos. Dans mon appareil, la somme des surfaces métalliques de chaque roue était les deux tiers de la surface totale, et la vitesse était telle, en général, que l'on obtenait par seconde quatre-vingts courants induits. L'élément voltaïque doit être fort bon, les effets calorifiques croissant très-rapidement avec l'intensité du courant inducteur.

Lorsqu'on opère dans des circonstances convenables, l'aiguille du galvanomètre part de la position de repos quelques secondes après que le mouvement de rotation est commencé : sa déviation augmente jusqu'à un certain

terme, qu'elle atteint dans mon appareil 30 secondes environ à partir de l'origine de l'expérience : elle décroît, et, après quelques oscillations, elle atteint à fort peu près sa position d'équilibre. Cette déviation stable croît en raison directe du carré de l'intensité du courant principal, du carré du nombre d'éléments inducteurs et de la vitesse de la roue dentée, ou, ce qui revient au même, du nombre de courants induits par seconde. Les effets calorifiques des courants d'induction paraissent donc varier suivant les mêmes lois que ceux des courants voltaïques (1). L'effet croît avec le diamètre du fil induit : il est très-petit quand le fil est fin ; j'ai toujours employé des fils de 2 ou 3 millimètres carrés de section.

L'effet calorifique diminue si l'on place dans le voisinage de la spirale induite une spirale fermée, ou une plaque métallique épaisse : la diminution produite par l'induction de la deuxième spirale dépend de sa position par rapport au courant primaire. En employant trois spirales égales A, B, C, *fig.* 1, la première A servant d'inductrice, et les deux autres B, C étant plus rapprochées l'une de l'autre que de A, de manière à obtenir des déviations égales dans chacune d'elles par l'induction de celle-ci, les déviations correspondantes à l'effet calorifique produit par le courant induit dans B se trouvaient réduites au quart environ de leur valeur lorsqu'on fermait C, tandis que pour C la réduction était beaucoup plus forte et atteignait les neuf dixièmes au moins de la valeur primitive.

Dans une expérience, par exemple, la succession de courants induits dans C par l'action de A produisait dans le fil une élévation de température telle, que la déviation de l'aiguille du galvanomètre dans son état d'équilibre était de $17^{\circ}30'$ (ces déviations étaient mesurées en prenant la moyenne de celles à droite et à gauche du zéro). On

(1) *Philosophical Magazine*, tome XIX, Mémoire de M. Joule.

ferma B, l'aiguille du galvanomètre revint vers le méridien magnétique, et la déviation se réduisit à 1° 30′ au plus. On ouvrit B, l'aiguille revint à sa position primitive.

On examina ensuite l'effet calorifique des courants induits dans B (C étant ouvert), on obtint 18 degrés pour la déviation du galvanomètre. Elle se réduisit à 4° 30′ quand on ferma C; et, en ouvrant cette dernière spirale, l'aiguille revint osciller autour de la position qu'elle occupait auparavant.

On recommença de nouveau avec la spirale C, mais en laissant B fermée : l'aiguille du galvanomètre dévia à peine de 1 degré. La spirale B fut ouverte, et l'aiguille revint osciller autour de la position qu'elle occupait dans la première expérience.

L'intensité du courant resta constante pendant la durée des observations, ainsi que la vitesse de la roue dentée.

Non-seulement les conséquences auxquelles conduisent les expériences précédentes sur l'influence de la position des spirales dans leur réaction mutuelle s'accordent avec celles que l'on déduit du procédé d'aimantation, mais l'accord entre les mesures déduites des propriétés magnétiques et calorifiques du courant d'induction est plus intime. Les spirales qui donnent des effets calorifiques sensibles pouvant servir également pour les effets magnétiques, il était intéressant d'examiner si l'on obtiendrait les mêmes valeurs numériques en appréciant l'intensité des courants induits par l'élévation de température qu'ils produisent dans un fil métallique invariable, ou par le degré de magnétisme qu'ils communiquent à une même aiguille placée dans une même hélice. Le degré d'aimantation qu'une aiguille d'acier trempé prend sous l'influence d'un courant continu ne dépend point de la durée de l'action (1), et cette propriété permet d'apprécier l'intensité des courants induits en fonction de celle

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome 1, page 385.

de l'inducteur. Il paraît, au contraire, assez difficile de comparer directement les mêmes courants par leurs effets calorifiques, à cause de l'influence que le temps exerce sur l'élévation de température produite par le courant continu. Mais on peut comparer les deux méthodes en déterminant par chacune d'elles les valeurs numériques de l'affaiblissement qu'éprouve un courant induit lorsqu'on ferme une spirale voisine ; j'ai expérimenté de cette manière, et l'inspection du tableau suivant suffit pour démontrer que l'accord entre les résultats déduits du procédé d'aimantation et ceux conclus de la mesure des effets de chaleur est aussi satisfaisant qu'on peut le désirer. On faisait varier, soit la grandeur, soit la position des spirales réagissantes, pour obtenir diverses valeurs de l'affaiblissement.

RAPPORT (conclu par l'aimantation) entre les courants induits dans la spirale induite, la spirale voisine étant successivement fermée et ouverte.	DÉVIATION du galvanomètre thermo-électrique correspondante au courant induit		
	non affaibli.	affaibli.	
		Observée.	Calculée.
0,45	19°	4°	3°,8
0,60	16°	5°	5°,7
0,83	17°	12°,5	11°,8

Puisque l'effet calorifique diminue quand on ferme une spirale voisine de l'induite, l'effet correspondant aux courants induits directs doit être plus grand que celui correspondant aux courants induits inverses, ces derniers devant éprouver un affaiblissement par suite de l'induction exercée sur le conducteur primaire lui-même. L'observation justifie cette conséquence. Lorsque les expériences sont faites avec

soin, les déviations correspondantes aux effets produits par ces deux classes de courants induits sont très-différentes.

Les spirales qui servent pour les effets de chaleur peuvent servir à constater l'influence de la position des spirales secondaires sur les effets de lumière des courants induits, autant du moins qu'on peut s'en assurer sans prendre de mesures exactes. Il suffit de promener l'une des extrémités du fil induit sur une rape communiquant avec l'autre extrémité. Les étincelles du courant induit diminuent très-inégalement lorsque la spirale secondaire fermée est placée entre la spirale primaire et la spirale induite, ou au delà de celle-ci par rapport à la première.

Effets chimiques. — Pour les expériences relatives aux effets chimiques, on faisait communiquer les deux extrémités du circuit induit avec deux fils de platine fixés sur une table par de la cire à cacheter, et sur lesquels on posait une petite bande de papier non collé imbibé d'iodure de potassium. La distance des extrémités des fils restait constante pendant toutes les expériences. Les bandes de papier étaient égales et semblablement préparées : les résultats sont d'ailleurs très-nets. On obtenait une série de courants induits consécutifs à l'aide de l'appareil à roues dentées dont il a été question précédemment.

Je me suis servi pour spirales induites des spirales à long fil, *fig.* 2. Les effets chimiques apparaissent aussi avec des spirales moins longues, mais ils sont plus marqués avec les premières. Les deux extrémités de la spirale induite communiquant avec les fils de platine, on voit apparaître bientôt, à mesure que l'on tourne les roues dentées, une tache d'iode au point d'entrer du courant induit dans la bande de papier. Cette tache se manifeste de l'autre côté lorsque le courant induit change de sens. L'action chimique ne semble pas varier avec la section du fil ; elle augmente avec sa longueur.

Si l'on prend pour spirales inductrices deux spirales (1) et (2) de $2^{mm},5$, et pour induite une des spirales men-

tionnées, l'effet chimique est nul quand le courant primaire traverse les deux premières en sens contraire; il apparaît tout de suite, dès que l'une seule des spirales agit sur l'induite, ou lorsque les actions des deux spirales s'ajoutent. Il résulte de là que les actions de chaque spirale inductrice sur la spirale à long fil sont égales. Or, lorsqu'on fait agir la spirale (1) seule, (2) étant fermée, l'effet chimique disparaît presque totalement. Lorsqu'au contraire la spirale (2) agissait comme primaire et que la spirale (1) était fermée, la tache d'iode apparaissait plus rapidement que dans le premier cas, ou, ce qui revient au même, était plus intense après le même nombre de tours.

On arrive à la même conclusion si l'on fait agir une spirale inductrice sur deux spirales induites à long fil, comme pour les effets physiologiques. Malgré l'inégalité des distances du courant inducteur aux deux spirales induites, on peut obtenir des effets chimiques égaux en augmentant la longueur du circuit le plus éloigné du circuit primaire, et les affaiblissements dans l'effet produit par chaque spirale varient beaucoup suivant la position de la spirale réagissante.

Si l'action chimique est énergique, ce qui arrive, par exemple, lorsque la longueur du fil induit est considérable, et que l'induction a eu lieu pendant une demi-minute ou une minute au moins, on observe fréquemment que si, après avoir terminé l'expérience, on laisse la bande d'iodure reposer sur les fils de platine, la tache d'iode devient sensiblement plus intense; si, au lieu de laisser la bande telle qu'elle était, on fait reposer la même bande par un autre point (ou une bande fraîchement imbibée d'iodure), sur l'extrémité du fil de platine qui a servi de pôle positif, une tache d'iode apparaît bientôt sur le papier. Il importe peu que le circuit soit ouvert ou fermé, que la bande touche ou non le second fil de platine. On n'observe aucun effet si on emploie un papier imbibé d'eau distillée au lieu d'iodure de potassium; mais la tache reparaît dès qu'on

remplace la première par la dernière. Les mêmes phénomènes ont lieu avec un fil de platine qui a servi de pôle positif au courant voltaïque lui-même. L'explication paraît du reste assez simple : le fil de platine s'oxyde sous l'influence du courant, ainsi que l'a démontré M. de la Rive (1); et lorsque le courant cesse, l'oxygène abandonne le platine et se porte sur l'iodure de potassium. Il est bon d'être prévenu de cette circonstance, qui du reste ne peut empêcher la vérification des effets indiqués plus haut; car il suffit, pour que cet effet secondaire soit très-faible, de diminuer, soit la longueur du circuit, soit la durée de l'action.

Induction d'un courant sur lui-même. — Il est naturel de penser que l'induction exercée par un courant lors de sa rupture sur le conducteur qui a servi à le transmettre doit être régie par les mêmes lois que l'induction exercée sur un fil voisin; c'est aussi ce que tendent à confirmer les observations suivantes.

Soit ABC, *fig.* 3, une spirale de gros fil traversée par le courant d'un élément voltaïque. Si l'on interpose entre A et C une hélice H de fil fin, une portion du courant primaire sera dérivée dans l'hélice, mais cette portion sera très-petite, par rapport à celle qui traverse la spirale, pourvu que le fil de l'hélice soit très-fin, et celui de la spirale d'un diamètre suffisant, et on pourra faire en sorte qu'une aiguille placée dans l'hélice ne s'aimante pas sensiblement. Mais si l'on rompt le circuit quelque part en M, le courant d'induction du fil ABC sur lui-même pourra s'établir à travers l'hélice et aimanter l'aiguille. Conformément aux observations de Faraday, le sens d'aimantation de l'aiguille indique dans l'hélice un courant de direction opposée à celle du courant dérivé qui la traversait primitivement, et par suite indique dans la spirale ABC un courant de même sens que le courant principal.

---

(1) *Archives de l'électricité*, tome I.

Une même aiguille soumise plusieurs fois à l'action de l'extra-courant provenant d'un même courant inducteur n'éprouve pas de variations dans son intensité magnétique; et, si on la soumet successivement à l'extra-courant et au courant principal, après avoir interposé en M une hélice égale à la première, le rapport des durées d'oscillations ne varie pas dans des limites très-étendues et peut servir à apprécier le rapport des intensités des deux courants. J'ai trouvé par cette méthode qu'avec des spirales de gros fil l'extra-courant était à peu près les 0,72 du courant principal, et la valeur du rapport ne variait pas beaucoup avec la longueur et la section de la spirale. Cette valeur est un peu au-dessous du vrai rapport, à cause de la diminution qu'éprouve le courant en traversant la spirale; elle s'accorde avec celles obtenues par l'induction sur un fil voisin.

Si l'on superpose à la spirale ABC une spirale secondaire, le courant secondaire et l'extra-courant devront éprouver chacun un affaiblissement, par suite de leur réaction mutuelle. Mais les expériences déjà faites sur l'influence de la position des spirales indiquaient que la diminution éprouvée par le courant secondaire lorsque l'extra-courant pouvait s'établir devrait être beaucoup plus forte que celle que l'extra-courant éprouvait en fermant la spirale secondaire. Les expériences que j'ai faites sur ce point s'accordent parfaitement avec cette conséquence. Ainsi, par exemple, en employant pour spirale secondaire une spirale égale à la spirale primaire, j'ai trouvé que l'extra-courant diminuait à peine en fermant la spirale secondaire; le courant éprouvait, au contraire, une forte diminution lorsque l'extra-courant s'établissait dans l'hélice et était réduit au quart au moins de son intensité primitive. La même différence s'observait dans l'affaiblissement qu'éprouvait la vivacité de la lumière produite par l'extra-courant lorsqu'on fermait la spirale secondaire, et celui qu'éprouvait la lumière du courant secondaire lorsque l'extra-courant pouvait s'établir.

Le courant déterminé dans la spirale secondaire par l'établissement du courant principal, et apprécié par le degré de magnétisme développé, est moindre lorsque l'hélice H est interposée, que dans le cas contraire : cette expérience très-simple fournit une vérification de l'existence du courant induit dans la spirale primaire lors de l'établissement du courant principal.

Les conséquences auxquelles je suis arrivé en étudiant les courants d'induction par la méthode d'aimantation, se trouvent donc vérifiées en ce qui concerne la marche générale des résultats, et, quand il est possible, leurs valeurs numériques elles-mêmes, par l'étude de leurs effets calorifiques, chimiques ou physiologiques. Je ne doute pas que l'on n'obtînt des valeurs concordantes avec celles que fournissent les autres méthodes si l'on pouvait mesurer exactement ces derniers effets. Je remarquerai seulement que pour les obtenir énergiques, il est nécessaire, à cause de l'interposition d'un mauvais conducteur dans le circuit induit, d'augmenter, soit la longueur de la partie induite, soit le nombre des éléments inducteurs. En me guidant d'après cette considération, j'ai pu obtenir par une succession de courants directs la décomposition de l'eau acidulée avec les gaz séparés, en me servant de trois spirales de fil d'un demi-millimètre, de 500 mètres environ de longueur chacune, soumises à l'induction de quatre spirales courtes de gros fil, superposées de telle sorte que chacune des spirales induites se trouvait entre deux spirales inductrices.

La même disposition d'appareils peut servir soit pour charger l'électroscope condensateur, soit pour observer les effets de lumière que manifestent les courants d'induction quand ils passent dans le vide. Le fil inducteur ayant une longueur peu considérable, 1 ou 2 éléments constants de grandeur ordinaire suffisent pour obtenir de très-beaux effets. Dans mes expériences, le courant principal traversait un fil enroulé sur la gorge d'une boussole de sinus, qui indi-

quait dans le mouvement une déviation d'environ 20 deg.; les effets deviennent plus marqués en plaçant au centre des spirales des faisceaux de fils de fer.

Les effets de lumière que j'ai observés en lançant dans le vide de l'œuf électrique une succession de courants directs s'accordent avec ceux qui sont décrits dans le Mémoire de MM. Masson et Breguet (1). Cependant j'ai remarqué des différences et des particularités que je crois devoir mentionner. Je me suis servi généralement d'une pointe et d'une boule en laiton.

Pour obtenir la lumière, la pointe et la boule doivent être très-rapprochées l'une de l'autre; mais on peut, lorsque le courant s'est établi, les écarter graduellement sans qu'elle cesse d'apparaître, ou que le courant cesse de passer, après une interruption de quelques secondes. Avec mon appareil, la lumière disparaît, en général, à la distance de 6 à 8 centimètres, la pointe servant de pôle négatif, et le vide étant fait à 2 millimètres. L'un des pôles (pointe ou boule) est entouré d'une atmosphère violacée; c'est à ce pôle que se rendrait l'hydrogène si le vide était remplacé par une colonne d'eau; il donnerait de l'électricité négative au plateau d'un électroscope, l'autre pôle communiquant avec le second plateau. C'est donc le pôle négatif. L'atmosphère qui l'environne m'a paru plus dilatée, à force élastique égale, dans l'hydrogène que dans l'air; mais je ne donne pas cette observation comme certaine, à cause de l'influence qu'exerce le degré de raréfaction. Du pôle positif part une flamme rougeâtre qui s'allonge à mesure qu'on écarte la pointe de la boule, mais sans atteindre cette dernière, de sorte qu'il existe un intervalle obscur entre la pointe et la partie supérieure de cette flamme; et lorsque la pointe très-rapprochée de la boule en est écartée graduellement, la lueur rougeâtre ne paraît que lorsqu'elles sont à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome IV.

une certaine distance de 4 ou 5 millimètres. De plus, cette flamme ou aigrette qui part du pôle positif présente notamment à sa partie supérieure (en supposant la pointe en haut) des zones alternativement obscures et lumineuses. Ces zones sont concaves vers la boule quand la pointe est rapprochée de cette dernière ; elles deviennent convexes vers la boule lorsque la pointe en est très-écartée. L'intérieur de l'œuf paraît lumineux ; les apparences sont exactement semblables à celles que l'on observe dans les expériences décrites par Faraday sous le titre de décharge obscure (1).

Les mêmes effets s'obtiennent plus facilement en donnant au circuit induit une longueur de 3000 mètres, et en augmentant en proportion le nombre des spirales inductrices ; mais on peut les obtenir aussi beaux avec 1500 mètres seulement.

Quoique la méthode d'aimantation, telle que je l'ai employée, ne puisse servir à apprécier l'intensité des courants induits qu'entre certaines limites, il ne sera pas inutile, je pense, de faire connaître quelques autres résultats que son emploi a fait connaître.

J'ai pris trois spirales égales, *fig.* 1, formées avec un fil de $2^{mm},5$, afin de pouvoir obtenir des effets d'induction mesurables à des distances assez grandes des spirales. L'une des spirales extrêmes A servant d'inductrice, C a été placée à diverses distances de B, et pour chaque position, j'ai mesuré dans quel rapport l'effet d'induction se trouvait affaibli par l'action de la spirale B dont la distance à A restait constante. Le courant s'est trouvé réduit constamment aux 0,44 de sa valeur primitive, la spirale C ayant été placée successivement à 3, 7 et 15 millimètres de B.

Lorsqu'on examinait de même l'effet produit dans A par la spirale C placée à 3 et 15 millim. de B, on a observé que pour ces deux distances, cet effet était réduit à fort peu

(1) *Experimental researches*, p. 1544.

près par l'action de B aux 0,55 de sa valeur primitive.

En un mot, si trois spirales égales sont superposées, l'intensité du courant induit dans l'une des extrêmes par l'autre spirale extrême (et mesuré par le degré du magnétisme développé dans une aiguille trempée) est affaiblie par l'action de la spirale du milieu dans un rapport qui reste à fort peu près constant, lorsqu'on approche ou lorsqu'on éloigne l'une des spirales extrêmes, les deux autres restant à une distance invariable.

Si on examine, au contraire, l'effet produit sur l'une des spirales extrêmes par celle du milieu, on trouve que cet effet augmente à mesure que la troisième spirale fermée s'éloigne des deux autres, ainsi qu'il était naturel de le présumer. Si on prend celle du milieu pour inductrice et si l'on examine l'effet produit sur l'une des spirales extrêmes lorsque l'autre, successivement fermée et ouverte, s'éloigne, on observe encore que le rapport des deux courants induits va en croissant; mais celui des deux courants induits dans cette spirale extrême, que l'on place à diverses distances des deux autres maintenues dans la même position, reste constant.

Lorsque le diamètre du fil dont les spirales sont formées n'excède pas 1 millimètre, le rapport entre l'intensité du courant induit et celle du courant inducteur est, toutes choses d'ailleurs égales, sensiblement indépendant de l'ordre de ce dernier. Il n'en est plus de même si le diamètre du fil est considérable. J'ai pris deux spirales du fil de $2^{mm},5$, attachées l'une à l'autre d'une manière invariable; j'ai fait passer successivement dans l'une d'elles un courant de premier, de deuxième et de troisième ordre, et j'ai obtenu pour les valeurs respectives du courant induit (le courant inducteur correspondant était pris pour unité), 0,52 dans le premier cas; 0,71 dans le second; 0,69 dans le troisième. La différence entre la première valeur et les deux autres ne peut être attribuée ni à un changement dans la distance des spirales (celles-ci étant fixées l'une à l'autre),

ni à une inégalité des hélices, dans lesquelles on plaçait les aiguilles à aimanter : on s'est servi constamment des mêmes hélices.

La différence est même plus grande que celle exprimée par les nombres qui précèdent. En effet, lorsqu'un courant de troisième ordre est développé dans la spirale induite, la spirale inductrice est nécessairement fermée : l'effet d'aimantation produite par le courant de deuxième ordre qui traverse cette spirale est différent selon que la spirale de troisième ordre est ouverte ou fermée. Si l'on soumet une même aiguille au courant de deuxième ordre, la spirale de troisième ordre étant d'abord ouverte, ensuite fermée, le degré de magnétisme acquis par l'aiguille est plus grand dans le second cas que dans le premier; de sorte que le courant de deuxième ordre est plus intense lorsque celui de troisième ordre peut s'établir, que dans le cas contraire. J'ai trouvé, avec les spirales indiquées plus haut, que le courant de deuxième ordre augmentait par la formation du courant de troisième ordre, dans le rapport de 1 à 1,42. Or, le rapport 0,71 entre le courant de troisième ordre et celui de deuxième ordre avait été obtenu en laissant la spirale de troisième ordre fermée : si on l'avait laissée ouverte, on aurait donc trouvé 0,71 + 1,42, ou l'unité à fort peu près.

De même, le courant de troisième ordre doit devenir plus intense lorsque celui de quatrième ordre peut s'établir, que dans le cas contraire, ou, ce qui revient au même, lorsque la spirale de quatrième ordre, d'abord ouverte, est fermée. J'ai observé en effet, avec les mêmes spirales, que le courant augmentait dans le rapport de 1 à 1,7.

Dans les mêmes circonstances, le courant de deuxième ordre doit être plus intense lorsque les circuits de troisième et de quatrième ordre sont fermés, que lorsque le circuit de troisième ordre seul est fermé. L'expérience justifie cette conclusion, pourvu toutefois que les spirales intercalées dans

les différents circuits soient faites avec un fil de gros diamètre. Si les spirales de troisième et de quatrième ordre sont faites avec un fil de diamètre peu considérable, cette augmentation d'intensité n'a pas lieu, ou du moins est très-faible.

Les mêmes effets s'observent lorsqu'au lieu d'aimanter des aiguilles d'acier trempé par les courants d'induction, on étudie leurs effets calorifiques, chimiques ou physiologiques. La diminution de section des fils, dans ces derniers cas, est compensée par le grand nombre de tours des spirales.

On peut envisager sous deux points de vue différents l'accroissement d'intensité qu'éprouve un courant de deuxième ordre lorsqu'on ferme ceux d'ordres supérieurs. On a, pour la succession des signes des courants de divers ordres induits lors de la rupture du courant principal, la série +; +; —; +; —; etc. Le courant — de troisième ordre tend à induire un courant + dans le conducteur de deuxième ordre, et on conçoit que celui-ci puisse devenir plus intense. De même, le courant + de quatrième ordre induit un courant — dans le conducteur de troisième ordre : ce dernier, devenant plus intense, réagit plus fortement sur celui de deuxième ordre.

Mais on peut aussi rattacher ces résultats à l'induction d'un courant sur lui-même. Lorsque le courant de deuxième ordre se répand dans son conducteur, il doit exercer sur la matière de ce conducteur une induction qui tend à diminuer sa propre intensité. Si un circuit fermé est placé dans le voisinage, l'induction doit s'exercer en partie sur ce conducteur, en partie sur celui de deuxième ordre : la diminution d'intensité du courant de deuxième ordre doit être moindre alors que dans le premier cas. Cette dernière explication me paraît s'accorder davantage avec l'influence de la section des fils : cette influence est en général très-grande dans tous les phénomènes relatifs à l'induction d'un courant sur lui-même.

Étude des courants induits de divers ordres par les déviations galvanométriques.

Lorsqu'un circuit secondaire communique avec un galvanomètre, les déviations de l'aiguille lors de la rupture et de l'établissement du courant principal sont égales et de signes contraires, et n'éprouvent aucun affaiblissement par l'action de spirales fermées ou de plaques métalliques voisines. Si le galvanomètre communique avec un circuit de troisième, quatrième, cinquième,... ordre, les déviations de l'aiguille sont à peine sensibles. Les autres effets des courants induits sont au contraire très-inégaux, suivant qu'ils correspondent à la rupture ou à l'établissement du courant primaire : ils sont influencés par l'action de spirales ou de plaques métalliques, et sont très-marqués pour les courants d'ordres supérieurs au second. L'analogie conduit à penser que chaque courant de troisième, quatrième, cinquième,... ordre, doit consister en deux, quatre, etc., courants contraires, de durée très-courte, égaux en quantité, différents par leurs autres propriétés (1). Les expériences suivantes justifient en effet les idées émises par M. Henry sur la constitution des courants des divers ordres. Leurs résultats sont les mêmes avec des spirales à long fil ou à fil court ; mais, pour éviter toute objection provenant d'un effet de tension, je supposerai que l'on emploie seulement des spirales à fil court.

La spirale primaire communiquant avec l'une des roues dentées de l'appareil indiqué pour l'étude des effets calorifiques, et la spirale secondaire avec un galvanomètre et avec la deuxième roue dentée, disposée de manière à permettre l'établissement des courants induits directs seuls, l'aiguille du galvanomètre indique, lorsqu'on tourne les roues, un courant de même sens que le courant primaire, conformément à l'observation ordinaire : ce courant change

(1) Henry, *Transactions of the american philosophical Society*, vol. VIII.

de sens lorsqu'on reçoit les courants inverses seuls au lieu des directs. Les déviations moyennes de l'aiguille correspondantes à la série des courants directs et à celle des courants inverses diffèrent peu, en général, l'une de l'autre, ainsi que cela a lieu pour les courants isolés, la déviation étant du reste, dans ce dernier cas, beaucoup plus faible que dans le premier.

Au lieu de faire traverser le fil du galvanomètre par une série de courants induits consécutifs et de même sens, on peut lancer dans cet instrument la série des courants alternativement contraires, développés par la rupture et l'établissement du circuit principal. Mais on peut le faire de deux manières différentes, soit en fermant complétement le circuit secondaire, soit en disposant la deuxième roue dentée de manière que le contact métallique ait lieu lors de la rupture et de l'établissement du courant principal, condition à laquelle on satisfait aisément lorsque la surface des dents de bois est inférieure à celle des dents métalliques.

Dans le cas où le circuit secondaire est complétement fermé, il peut arriver que l'aiguille du galvanomètre reste en repos dans le méridien magnétique : mais, si l'on augmente la sensibilité de l'instrument, on observe que l'aiguille, lorsqu'elle est dans le méridien magnétique, est en équilibre instable; elle ne tarde pas à dévier, soit à droite, soit à gauche, généralement dans le sens des courants directs, et dès qu'elle s'est écartée de quelques degrés du méridien magnétique, sa vitesse s'accélère, et, après quelques instants, elle oscille autour d'une position d'équilibre. Mais si alors on la fait passer de l'autre côté du zéro, en ouvrant, par exemple, momentanément le circuit secondaire, et en le fermant après une oscillation de l'aiguille, celle-ci prend de l'autre côté une position d'équilibre symétrique.

En un mot, sous l'influence des courants contraires qui traversent le galvanomètre, l'aiguille peut affecter trois

positions d'équilibre, l'une dans le méridien magnétique, les deux autres à droite et à gauche de ce plan. Ces deux dernières sont stables, la première est instable. Il est entendu qu'il s'agit ici de galvanomètres tels qu'on les construit ordinairement. Les oscillations de l'aiguille, lorsque les deux séries de courants contraires traversent l'appareil, sont plus lentes que lorsqu'elle est soumise à l'influence seule de la terre.

Si l'on recueille les deux séries de courants contraires à l'aide de la roue dentée, il est rare que l'aiguille prenne, comme dans le cas précédent, les deux positions d'équilibre à droite et à gauche du méridien magnétique : elle indique généralement une seule série de courants, celle des courants directs. Il est visible néanmoins que les courants directs et inverses traversent encore alternativement l'appareil, et, en effet, la durée du système des deux aiguilles est plus grande dans ce cas que dans celui où la terre seule agit sur elles; mais ces deux courants éprouvent une résistance inégale en passant des ressorts sur la roue de laiton, et le galvanomètre indique la série des courants qui a éprouvé le moindre affaiblissement. L'influence que le passage d'une série de courants exerce sur les molécules situées aux surfaces de jonction contrarie peut-être plus ou moins le passage de l'autre série, et contribue à l'inégal affaiblissement qu'elles éprouvent. J'ai observé quelquefois que les courants inverses l'emportaient; mais, après quelques instants, l'aiguille passait de l'autre côté, et persistait à accuser la prépondérance des courants directs.

Si l'on interpose une spirale entre les spirales primaire et secondaire, on observe des variations très-marquées dans les déviations du galvanomètre lorsqu'on ferme cette troisième spirale. Si l'on recueille les courants directs seuls, la déviation de l'aiguille diminue par l'action de la spirale interposée : il en est de même lorsqu'on opère sur les courants inverses. La valeur de l'affaiblissement est différente,

en général, pour les courants directs et pour les courants inverses : de plus, elle varie dans plusieurs expériences consécutives, et faites dans des circonstances en apparence semblables, sur une seule série de courants. La cause de cette réaction paraît facile à trouver et dépendre de propriétés déjà connues des courants induits. La spirale galvanométrique est traversée, dans le cas où l'on recueille les courants directs par exemple, par une série de courants $+ + +\ldots$: lorsque la deuxième spirale est fermée, cette série devient, à cause des courants tertiaires développés par la spirale secondaire, $(+ \mp)\ (+ \mp)\ (+ \mp)\ldots$ Si les deux courants $\mp$ qui accompagnent chacun des courants de la première série, traversaient les roues et les ressorts avec une égale facilité, la déviation de l'aiguille du galvanomètre n'éprouverait aucun changement. Mais il arrive que les courants de direction — sont moins affaiblis que ceux de direction +, de sorte qu'en réalité, la série $(+ \mp)\ (+ \mp)\ (+ \mp)\ldots$ devient $(+ -)\ (+ -)\ (+ -)\ldots$: par suite, la déviation diminue.

Lors du passage des courants inverses, la série $- - -\ldots$ devient, par l'action de la deuxième spirale, $(- \pm)\ (- \pm)\ (- \pm)\ldots$, et, par suite de l'inégale résistance qu'éprouvent les deux courants qui constituent chaque courant tertiaire, la série ci-dessus devient $(- +)\ (- +)\ (- +)\ldots$

La diminution qu'on observe dans la déviation de l'aiguille du galvanomètre, lorsqu'on ferme la spirale voisine, dépend de l'inégal affaiblissement qu'éprouvent les deux courants qui constituent chaque courant tertiaire; la résistance que l'état des molécules aux surfaces de contact offre aux divers courants induits qui traversent l'appareil pouvant être variable, on conçoit que la déviation peut diminuer de quantités variables, et inégalement variables pour chaque série de courants.

Si l'on recueille dans le galvanomètre, à l'aide de la roue dentée, les deux séries de courants directs et inverses, la

série prépondérante éprouve encore une réaction très-marquée de la part de la spirale interposée. Mais quelquefois la déviation de l'aiguille diminue quand on ferme cette spirale ; d'autres fois, au contraire, elle augmente. Ces variations dépendent de l'inégal affaiblissement que chacune des séries de courants éprouve de la part des courants tertiaires induits par la spirale voisine. Si d'abord, par exemple, les courants directs l'emportent et si la série des courants inverses est affaiblie par les courants tertiaires dans un plus grand rapport que celle des courants directs, il est visible que l'action sur l'aiguille du galvanomètre deviendra plus forte qu'auparavant.

Lorsqu'on ferme complétement la spirale galvanométrique, chacune des déviations stables de l'aiguille diminue par l'action de la spirale interposée : la succession de courants alternativement de sens contraire paraît influer sur l'affaiblissement inégal qu'éprouvent les deux courants constitutifs de chaque courant tertiaire.

Les expériences dont je viens d'indiquer les résultats ont été faites en maintenant les surfaces de jonction parfaitement nettes. La réaction d'une spirale voisine est encore très-marquée quand elle est placée au delà de la spirale galvanométrique par rapport à la spirale primaire, au lieu d'être interposée entre elles. En général, cette action devient plus sensible en augmentant le nombre des tours de la spirale réagissante.

Supposons maintenant que l'on fasse communiquer le galvanomètre avec une spirale tertiaire et que l'on étudie l'effet produit sur l'aiguille par une série de courants de troisième ordre.

La spirale secondaire ne fournissant que les secondaires directs, la série des courants tertiaires doit être $- +$; $- +$; $- +$; ... On observe en effet que l'aiguille du galvanomètre peut prendre deux positions d'équilibre stable, l'une à droite, l'autre à gauche du zéro. Il en est de même

lorsqu'on recueille les courants secondaires inverses au lieu des directs. Mais les déviations correspondantes à la série des courants tertiaires directs et à celle des courants tertiaires inverses ne sont pas toujours égales. Dans une expérience, par exemple, l'aiguille du galvanomètre déviait de 50 degrés, soit à droite, soit à gauche du méridien magnétique, par l'action des courants tertiaires directs : les déviations étaient au contraire extrêmement faibles avec les tertiaires inverses. Dans ce cas, si l'on recueille dans la spirale secondaire les deux séries de courants directs et inverses, l'aiguille se comporte comme si les secondaires directs existaient seuls.

La spirale secondaire étant complétement fermée et la spirale tertiaire communiquant avec la roue dentée, le galvanomètre n'accuse que la présence d'un seul courant, au lieu d'indiquer la présence de deux courants contraires, comme dans le cas précédent. Si l'on recueille, par exemple, les courants tertiaires développés par la rupture du circuit primaire, l'aiguille indique la série — — — ...., la série de courants + + + ... se trouvant plus affaiblie que la première en passant des ressorts sur les roues. De même, lorsqu'on recueille les tertiaires inverses, l'aiguille n'accuse pas la présence d'une série + —; + —; + —; ... elle obéit seulement à l'action des courants + + + ... moins affaiblis que les autres. Néanmoins, dans un cas comme dans l'autre, la série des courants les plus faibles traverse encore le galvanomètre, car la durée des oscillations de l'aiguille est plus faible que dans le cas où l'action terrestre agit seule.

On remarque également, lorsqu'on recueille ainsi les courants tertiaires à l'aide de la roue dentée, que les valeurs des déviations de l'aiguille correspondantes à la rupture et à l'établissement du circuit primaire sont rarement égales entre elles. Le plus souvent la déviation correspondante à la série directe l'emportait sur celle de la série inverse ; mais plusieurs fois j'ai observé le contraire.

Lorsqu'on recueille une seule série de courants tertiaires, on remarque encore qu'une spirale fermée ou une plaque métallique voisine influent notablement sur les déviations de l'aiguille et les rendent moins considérables, lors même que les deux spirales tertiaires sont l'une et l'autre complétement fermées. L'explication de ces réactions se rattache d'ailleurs aux mêmes principes que celle des réactions analogues de deux spirales secondaires.

On obtient des résultats semblables, mais plus variables, quand on recueille au galvanomètre les courants quaternaires, ou quand on fait réagir deux spirales quaternaires l'une sur l'autre. On comprend, du reste, pourquoi les expériences sur ces courants ne présentent pas une constance rigoureuse, si l'on se rappelle que chaque courant quaternaire correspondant à la rupture du circuit principal, par exemple, doit consister en quatre courants — + — + alternativement contraires et de tensions alternativement variables.

Nouvelle analyse de la Gay-Lussite;

PAR M. BOUSSINGAULT.

Dans les résultats de l'analyse de la Gay-Lussite que j'ai publiée il y a vingt ans, la proportion d'eau est un peu trop forte pour s'accorder avec la formule généralement admise. Une révision était donc nécessaire, et, pour la faire, j'ai saisi l'occasion du travail cristallographique que M. Descloizeaux vient d'entreprendre sur ce minéral.

De 1^{gr},322 de Gay-Lussite on a retiré :

	gr.	Pour 100.	Abstraction faite de l'argile.
Carbonate de soude.....	0,456	34,5	35,0
Carbonate de chaux.....	0,444	33,6	34,1
Eau.....	0,402	30,4	30,9
Argile.....	0,020	1,5	"
	1,322	100,0	100,0

Ces résultats conduisent à la formule :

$$Na\,O,\,CO^2 + Ca\,O,\,CO^2 + 5\,(H^2O).$$

		Pour 100.
1 atome de carbonate de soude.	667,3	35,8
1 atome de carbonate de chaux.	632,5	34,0
5 atomes d'eau.....	562,4	30,2
	1862,2	100,0

L'acide carbonique contenu dans les deux carbonates doit s'élever à 29. Par une détermination directe, en faisant dissoudre dans un acide $1^{gr},054$ de Gay-Lussite, on a obtenu $0^{gr},413$ d'acide, ou 29,6 pour 100.

L'eau trouvée excède sensiblement la proportion indiquée par la formule. Dans une seconde analyse j'ai enregistré un nombre tout semblable, 30,9. Il est possible que cet excès soit dû à de l'eau hygroscopique. Dans les anciennes analyses, l'eau s'est élevée à 32 pour 100, mais alors la Gay-Lussite, récemment extraite de son gisement, retenait peut-être de l'eau interposée.

La proportion d'eau qui répond à la formule a ceci de particulier, qu'elle tend à faire supposer que cette eau appartient au carbonate de soude, qui serait alors $NaO,CO^2 + 5(H^2O)$. Or, on connaît un carbonate de soude à cet état d'hydratation, et ce carbonate possède la propriété de ne pas s'effleurir à l'air (1).

Détermination des formes primitives et secondaires de la Gay-Lussite;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

Il est excessivement rare de trouver des cristaux de Gay-Lussite d'une forme régulière et symétrique; de sorte que si l'on n'avait égard qu'à leur apparence extérieure, on éprouverait quelque embarras dans le choix de la forme primitive qu'il convient d'assigner à cette espèce.

(1) Berzélius, *Traité de Chimie*, tome III, p. 466, traduction.

M. Cordier, dont les observations sur les premiers cristaux venus à Paris ont été imprimées dans ce journal, en mars 1826, semble avoir rencontré cette difficulté. Ce savant, n'ayant remarqué que des indices de clivage, adopte pour forme primitive un octaèdre irrégulier représentant assez bien la forme dominante des cristaux; mais, afin de simplifier les lois de décroissement des formes secondaires, il a dû prendre pour noyau hypothétique un prisme rhomboïdal oblique circonscrit à cet octaèdre, et dont les faces n'ont aucune relation avec les indices de clivage observés.

L'année suivante, W. Phillips inséra dans le numéro d'avril du *Philosophical Magazine*, un extrait de la description de MM. Boussingault et Cordier, avec des mesures qu'il avait prises au goniomètre de réflexion sur un cristal de forme symétrique, transparent et à faces brillantes.

Dans cette Note il indique un clivage très-facile parallèlement aux faces P de M. Cordier, et un autre moins facile, mais suffisamment net, pour permettre l'emploi du goniomètre de Wollaston dans le sens de la face S; cette observation le conduit à regarder la forme primitive de la Gay-Lussite comme un prisme rhomboïdal oblique de 68°5o′ dont la base est inclinée sur les faces latérales de 96°3o′.

D'ailleurs ce minéralogiste, se bornant toujours à donner les mesures qu'il observait directement, n'indique ni les dimensions de cette forme primitive, ni la manière dont les formes secondaires peuvent s'en dériver.

M. Boussingault ayant eu la bonté de mettre à ma disposition un certain nombre de cristaux de Gay-Lussite, j'ai obtenu avec la plus grande facilité le double clivage parallèle aux faces P; les plans qu'il produit jouissent même d'un éclat tellement vif, que j'ai trouvé leur inclinaison exactement égale à celle qu'indique Phillips : quant au second clivage, je ne l'ai produit que très-imparfaitement, et la face résultante était beaucoup moins facile à mesurer que la face naturelle S. Ces cristaux, quoique assez transparents, ne se

prêtent à l'usage du goniomètre de réflexion qu'à l'aide d'une vive lumière; aussi, les angles des formes secondaires que j'ai pu mesurer de cette manière étant parfaitement conformes à ceux de Phillips, et cet observateur annonçant avoir opéré sur un cristal à faces brillantes, j'ai complétement adopté ses résultats.

On va voir qu'en partant de ces incidences et se laissant guider par le clivage, on arrive à déterminer les dimensions de la forme primitive et la position des faces secondaires, d'une manière tout à fait satisfaisante.

La *fig.* 1, *Pl. II,* représente la forme primitive.

La *fig.* 2, qui n'est que la *fig.* 5 de M. Cordier un peu relevée, représente assez bien la forme symétrique des cristaux: le plus grand nombre offre réellement toutes ces faces; mais l'allongement excessif, dans le sens de la grande diagonale de la base, des faces e^1 et b^1 rétrécit tellement les faces p et m, que les cristaux prennent presque toujours l'apparence qui leur a fait donner le nom de clavos (clous) par les Indiens de Lagunilla.

La *fig.* 3 représente le résultat de cet agrandissement qui a fait complétement disparaître les faces o^1.

Outre ces faces, Phillips cite une modification h^1 produite par un plan parallèle à la grande diagonale de la base, sur l'arête verticale h.

La face p, conservant toujours, malgré son peu de largeur, la forme d'un hexagone symétrique, sert à reconnaître la position des autres faces.

J'ai substitué sur ces figures les symboles qui expriment les positions qu'occupent les faces secondaires par rapport à la forme primitive; ces symboles sont ceux qu'employait Haüy, et il est impossible de montrer d'une manière plus nette et moins compliquée comment s'opèrent les modifications : il est d'ailleurs facile de voir que mes lettres m, p, e^1, b^1, o^1, h^1 correspondent aux lettres M, P, e, g, c, k de Phillips, et aux P, S, M, n, r de M. Cordier.

Le tableau des angles observés par Phillips est le suivant :

m sur m, plans de clivage			68°50′	m sur e^1	=	137°45′	
p sur m	=	96.30	m	b^1	=	110.10	(*)
(*) p	o^1	=	49.55	m	h^1	=	145.35	
p	e^1	=	125.10	e^1	e^1	=	70.30	
p	b^1	=	136.32	e^1	b^1	=	152.20	
p	h^1	=	90. 5	e^1	h^1	=	144.46	
m	o^1	=	110.10	b^1	b^1	=	110.30	
				b^1	h^1	=	124.30	

Les angles plans du prisme que je prends pour forme primitive sont donnés par un triangle sphérique, *fig.* 4, ayant son pôle en a, rectangle en z, et dont on connaît les deux autres angles dièdres x et y, ces angles sont :

$eae = 67°44'36''$ $\quad oao' = 101°33'14''$

$eao' = 99°34'21''$ $\quad eae' = 42°32'14''$

Pour déterminer les dimensions de cette forme primitive, il suffit de remarquer que, la face p étant un hexagone symétrique, la modification e^1 est placée sur les angles obtus de la base, de manière que sa trace sur cette base est parallèle à la grande diagonale, et de supposer qu'elle est le résultat d'un décroissement par une rangée.

Alors, en décrivant du point c comme pôle le triangle sphérique fkl, on connaît dans ce triangle l'arc kf et les deux angles adjacents k et f; il est donc facile de calculer l'angle kl; mais, par hypothèse, la face e^1 est le résultat d'un décroissement par une rangée; si donc on suppose que sa trace sur la base se confonde avec la diagonale ao, cette face interceptera l'arête verticale h du prisme primitif dans toute sa longueur; sa trace sur la face latérale m se confondra donc avec la diagonale ae'; par conséquent, dans la position que cette face occupe, *fig.* 5, la ligne cf étant parallèle à ao, cl l'est à ae'; on connaît donc l'angle cae' supplément de l'arc

(*) Ces nombres expriment l'incidence des faces visibles sur la figure. L'inclinaison de m sur b^1 adjacent est de 106°58′.

kl; l'angle *cao'* a été calculé précédemment; on connaît donc tous les angles du triangle *ao'e'*; le rapport des sinus des angles opposés aux lignes *o'e'* et *ao'* donne celui de ces lignes : on trouve de cette manière que l'un des côtés de la base est à l'arête verticale du prisme

$$b : h :: 21 : 17.$$

La face o^1 est placée sur l'angle aigu du prisme de manière que sa trace sur la base est parallèle à la petite diagonale; pour avoir le signe cristallographique qui représente sa position, il suffit de construire le parallélogramme formé par la moitié de la grande diagonale des bases et par l'une des arêtes verticales *g*, et l'axe vertical du prisme: *nq* étant la coupe de la face o^1 par ce plan, *fig.* 6, nous connaissons l'angle N*nq*, incidence de *p* sur o^1, d'où suit l'angle *onq*; nous connaissons aussi l'angle *noq*, supplément de *oao'*; les lignes *no*, *oq* sont dans le rapport des sinus des angles opposés; et si l'on fait *no* = No, moitié de la grande diagonale de la base, on trouve précisément que $oq = oa' = g = 17$. La face o^1 est donc placée de telle sorte que si sa trace sur la base se confond avec la petite diagonale, elle intercepte l'arête verticale *g* dans toute sa longueur, c'est-à-dire qu'elle résulte d'un décroissement par une rangée.

Enfin la face b^1 est placée sur les arêtes *b* de la base, de manière que sa trace sur cette base est parallèle à ces arêtes.

Si *rii' r'*, *fig.* 7, représente la position de cette face, en décrivant du point *r*, comme pôle, un triangle sphérique *ust*, on connaît dans ce triangle l'arc *s t*, et les angles adjacents *s* et *t*; on calcule donc facilement l'arc *u t*, mesure de l'angle *ira*, et l'on trouve précisément le supplément de l'angle *rae'*; la trace de la face b^1 sur la face latérale *m* est donc parallèle à la diagonale *ae'*; de sorte que si cette face passait par l'arête de la base *a e*, elle passerait aussi par la diagonale *ae'*; cette modification est donc encore le résultat d'un décroissement par une rangée.

En adoptant pour forme primitive de la Gay-Lussite le prisme dont j'ai donné les dimensions, on voit que les formes secondaires s'en dérivent de la manière la plus simple possible, et d'ailleurs les faces résultantes des modifications que j'ai supposées ont des incidences qui diffèrent à peine des résultats directs de l'observation, puisque le calcul donne :

p	sur e^1	= 125°10′ 0″
m	e^1	= 137.37.50
p	o^1	= 49.43.34
m	o^1	= 110.26.44
m	b^1	= 109.56.26
m	b^1 adjacent	= 106°58′.

Observations sur la calcite;

PAR M. DESCLOIZEAUX.

On avait placé à côté de la Gay-Lussite une substance qui avait reçu le nom de *natrocalcite*, parce qu'on avait cru y reconnaître la présence de la soude; M. Treiesleben, dans le tome VII du *Magazin fur die Oryktographie von Sachsen*, propose de la nommer simplement *calcite*. M. Brongniart ayant bien voulu me confier les échantillons que possède la collection du Jardin des Plantes, j'ai pu les examiner avec soin, et comme cette substance n'est qu'un pseudomorphose de calcaire, il me semble inutile de lui conserver un nom particulier.

On la trouve généralement en cristaux mal conformés, dont la grosseur varie depuis celle d'un grain d'orge, jusqu'à 3 ou 4 centimètres de longueur sur 1 centimètre de diamètre; la forme régulière dont ces cristaux approchent le plus est un octaèdre aigu à base rhombe. Souvent les gros cristaux sont composés de plusieurs petits semblables, et on trouve des groupes plus ou moins irréguliers, de 2, 3, 4 ou un plus grand nombre d'individus qui se pénètrent par l'une de leurs pointes : leur surface est ondulée, creusée de sillons parallèles dans des directions constantes, et elle offre

ce poli, particulier aux empreintes d'un moule à parois très-luisantes; sa couleur est le blanc jaunâtre ou le jaune isabelle sale : la cassure est complétement grenue; toute la masse intérieure a une structure lâche et spongieuse; vue au microscope, ce n'est qu'un tissu de petits rhomboèdres aigus de chaux carbonatée jaune clair, translucide, tout à fait analogue à certains calcaires grossiers, cristallins et friables des environs de Paris; ce caractère seul suffisait pour faire penser que la substance ne formait pas une espèce particulière, mais qu'elle s'était déposée à l'intérieur d'un moule, postérieurement détruit, dont elle avait gardé fidèlement le poli et les inégalités. Une analyse de M. Kersten a confirmé cette opinion; ce chimiste a trouvé que les pseudo-cristaux de Sangerhausen contenaient :

Carbonate de chaux.....	96,4
Sulfate de chaux.....	1,9
Oxydes de fer et manganèse, argile.	1,3
	99,6

En dissolvant quelques-uns de ces cristaux dans l'acide chlorhydrique faible, je les ai en outre trouvés pénétrés de filaments d'une matière végétale.

Pour les minéralogistes de la Saxe, où cette substance a été découverte, son origine pseudomorphique n'était pas douteuse, mais ils étaient loin de s'accorder sur l'espèce dont elle avait emprunté la forme. Les uns disaient que cette espèce avait complétement disparu du sein de la terre; d'autres, adoptant l'idée suggérée par M. Treiesleben, voulaient trouver de la ressemblance entre ces cristaux et ceux de Gay-Lussite : il suffit de jeter un coup d'œil sur les figures de ce minéral, pour voir que sa forme est tout à fait incompatible avec un octaèdre rhomboïdal droit; mais il existe dans les fissures, des miches de célestine compacte de Montmartre, et sur certains silex de Meudon, de petits cristaux de célestine appartenant à la variété qu'Haüy nommait *apophane*, et qui, en se raccourcissant et s'arrondissant sur

les arêtes et sur les faces, prennent une forme de grain d'orge aplati, semblable à celle de la calcite; la *fig.* 8, *Pl. II,* représente la forme ordinaire des cristaux de Meudon; la *fig.* 9, la même raccourcie, et la *fig.* 10, cette forme passée au grain d'orge; ces deux dernières se montrent principalement à Montmartre. Les faces de la calcite sont tellement ondulées, qu'il est impossible d'y mesurer un angle dièdre avec quelque certitude; cependant ceux que l'on peut prendre se rapprochent assez des angles donnés par Haüy:

$$n \text{ sur } n = 107°44'$$
$$n \quad n \text{ de retour} = 84°20'.$$

J'ai déjà dit que ces ondulations sont produites par des sillons qui se croisent sous un angle constant, sur chaque face de l'octaèdre, ainsi que j'ai cherché à l'indiquer *fig.* 10. Comme j'avais remarqué des dessins à peu près semblables sur les petits cristaux de célestine cités plus haut, j'ai voulu m'assurer si les premiers ne pourraient pas se rapporter aux seconds: pour cela, aidé des conseils de M. Adolphe Brongniart, j'ai examiné les deux espèces au microscope, j'ai tracé la direction approchée des sillons au moyen de la *camera lucida,* et j'ai trouvé, pour l'une, des angles de 116 à 117 degrés, et, pour l'autre, un angle de 115 degrés environ; il me paraît donc démontré que les sillons qu'on observe sur les cristaux de calcite ne sont que l'empreinte des stries marquées sur les faces des cristaux de célestine, stries qui indiquent le clivage de cette substance et la décomposition des gros cristaux en petits cristaux semblables.

Les cristaux de calcite se sont trouvés d'abord à Sangerhausen, en Saxe; c'est de cette localité que proviennent ceux de la collection du Jardin des Plantes; ils y sont engagés dans un dépôt d'argile, de limon et de galets, formant au milieu du gypse argileux un atterrissement très-récent, puisqu'on y a recueilli des crânes de *Cervus giganteus,* des défenses de *Mammouth*, et quelques débris végétaux; dernièrement, M. Haïdinger a annoncé dans les *Annales de*

Poggendorff, tome LIII, page 142, qu'il en avait rencontré dans l'intérieur d'un crâne d'*Ursus spelœus* provenant d'une caverne à ossements des environs de Neusohl, en Hongrie; et M. Rose ajoute qu'on lui a envoyé de ces cristaux trouvés dans un dépôt d'argile des environs de Tönningen en Schleswig.

La formation toute récente de cette substance semble donner un degré de probabilité de plus à l'idée qu'elle s'est substituée à des cristaux de célestine, minéral qui se retrouve dans les dépôts les plus modernes.

Il est vrai que les cristaux de Montmartre et de Meudon sont généralement plus petits que ceux de calcite; mais la minéralogie nous fournit d'autres exemples de cristaux pseudomorphiques plus volumineux que les cristaux actuels de l'espèce qui leur a prêté sa forme.

On a observé, en effet, que certains minéraux de filons, qui s'étaient rencontrés abondamment et en très-beaux cristaux à une profondeur donnée, dans les mines de Saxe et du Harz, ont diminué de volume à mesure que la profondeur augmentait, et qu'ils ont fini par disparaître complétement.

Mémoire sur un moyen nouveau de sonder à la mer;

PAR M. G. AIMÉ.

Depuis quelques années, les physiciens ont porté leur attention sur les phénomènes qui se passent au sein des mers; les résultats auxquels ils sont parvenus présentent des lacunes qu'il paraît difficile de combler, car les méthodes employées pour faire descendre des instruments à de grandes profondeurs, n'ont permis de rencontrer le fond que quand l'épaisseur des couches d'eau n'a pas dépassé 3 ou 4 000 mètres. Si, comme les calculs de Laplace sur les marées semblent l'indiquer, la profondeur moyenne loin des côtes est de quatre lieues, il est probable que dans ces parages,

l'emploi des sondes ordinaires sera insuffisant. D'un autre côté, l'expérience a démontré qu'on ne peut espérer aucuns bons résultats de l'usage des sondes perdues, ou bombes qui, à leur arrivée au fond, feraient explosion ou laisseraient échapper certains flotteurs, munis d'instruments qu'ils devraient rapporter à la surface. Dans cet état de choses, j'ai pensé qu'il serait utile de faire connaître une modification que j'ai apportée au système suivi jusqu'à ce jour pour opérer avec les sondes à cordes, et qui consiste en un moyen de détacher, quand on le juge convenable, le poids placé à l'extrémité de la corde. Pour produire cet effet, je me sers d'un anneau de plomb dans lequel passe la corde, et d'un appareil à détente auquel est fixé le poids, qui se décroche quand l'anneau, ayant glissé tout le long de la corde, vient à frapper sur la détente.

L'appareil à détente est composé d'un petit cylindre creux en cuivre, dans lequel entre à frottement doux une baguette de même métal qui se recourbe en crochet. Sur la paroi du cylindre on a pratiqué une petite ouverture ou fenêtre, devant laquelle l'extrémité du crochet se présente quand on fait glisser la baguette dans un sens, et qui s'en éloigne quand on opère en sens contraire. La portion de baguette qui est en dehors du cylindre se termine par un petit disque.

Aux extrémités du cylindre il y a deux petits anneaux, dont l'un reçoit une corde qui passe à travers le centre du disque, et l'autre une baguette en cuivre qui peut se ployer à peu près à son milieu, au moyen d'une charnière, pour retirer l'anneau du poids destiné à être perdu.

En jetant les yeux sur la *fig.* 1, *Pl. II,* qui représente la ligne de sonde quand elle descend à la mer, et la *fig.* 2 quand elle a perdu son poids, on comprendra facilement le mécanisme de ce petit appareil.

Méthode pour sonder à de grandes profondeurs.

Le plomb de sonde ne pèse jamais plus de la moitié du poids nécessaire pour rompre la corde, dans les sondages ordinaires; souvent même on emploie des charges bien inférieures à la moitié de celles qui seraient nécessaires pour produire la rupture.

En se servant de l'appareil à échappement précédent, on obtient plusieurs avantages: d'abord, économie de temps, car on peut charger le poids de sonde jusqu'aux deux tiers ou aux trois quarts de celui que peut supporter la corde; la sonde descend plus vite, et il est plus facile de la retirer. Ensuite, on obtient plus de précision dans l'appréciation de la profondeur, car la verticalité est d'autant plus facile à obtenir et à apprécier, que le plomb exerce sur la corde une tension plus considérable.

On peut remplacer les boulets ou masses de plomb par des pierres, si l'on veut opérer d'une manière économique.

Le frottement de la corde contre l'eau étant proportionnel à son diamètre, il est important, pour la facilité de la manœuvre, d'employer des cordes de soie, dont la densité est peu différente de celle de l'eau de mer, et dont la ténacité est supérieure à celle des cordes de chanvre. Il est utile aussi de se servir de cordes de divers diamètres réunies bout à bout, et arrangées par ordre de ténacité, la plus résistante étant à la partie supérieure.

J'ai fait usage plusieurs fois de cette méthode, et je crois qu'elle est avantageuse, surtout si, comme je le propose, on emploie deux appareils à échappement. On descend le premier avec la corde du plus petit diamètre. Quand il est parvenu à une certaine profondeur, et que l'on remarque que la corde ne file plus que lentement, on adapte un nouvel appareil et une seconde corde d'un diamètre au moins double de la première, on laisse descendre lentement, de

manière à permettre à la première corde de rester verticale dans toute sa longueur. Dès qu'on veut arrêter l'opération, on laisse partir un petit anneau de plomb, qui va détacher la première détente, et quelques instants après on en abandonne un second, qui a une ouverture assez considérable pour ne pas être arrêté par le premier appareil, et va détacher le poids inférieur, *fig.* 1.

Peut-être pourrait-on, en employant de certaines précautions, placer trois appareils les uns au-dessus des autres, et les faire fonctionner successivement. Dans ce cas, on atteindrait à des profondeurs énormes; mais serait-il possible, après avoir détaché les poids, de retirer la corde entièrement? L'expérience n'a pas encore prononcé.

A la partie inférieure de l'appareil à échappement qui est à la plus grande profondeur, est attaché un petit morceau de plomb enduit de suif et destiné à montrer si l'on a rencontré le fond.

Il est important, avant de commencer les opérations, de bien connaître les tensions que peuvent supporter les cordes que l'on emploie, et l'on y parvient facilement en faisant courir sur toute leur longueur, des poulies chargées de poids déterminés. Dans le halage de la ligne, il faut tenir compte de ces tensions et exercer un effort qui ne dépasse pas une limite déterminée. Au moyen de deux poulies A, B, attachées à une vergue, et d'une autre poulie mobile C, on peut réaliser ces conditions de tension, en plaçant un contre-poids P égal à l'extrémité d'une corde en communication avec les trois poulies. Car, si l'on fait passer la ligne de sonde sur la poulie C, elle soulèvera le poids P dès que l'effort exercé dans la manœuvre sera trop considérable.

Enfin, il faut remarquer que les sondages à de grandes profondeurs ne peuvent être effectués, même par des temps calmes, à bord des navires, car ils dérivent toujours, soit à cause des brises, qui sont rarement nulles, soit à cause

des courants qui ont lieu à la surface de la mer. On doit se servir d'embarcations munies de rameurs qui veillent constamment à ce que la ligne soit verticale ; on diminue ainsi beaucoup le frottement, et, par suite, les chances de rupture.

Eau de mer puisée à diverses profondeurs.

L'appareil à échappement dont nous venons de parler peut être employé quand il s'agit de faire basculer un instrument quelconque dans le sein de la mer. M. Biot a publié un moyen de puiser de l'eau de mer à de grandes profondeurs, et de découvrir en quelle proportion les principes constituants de l'air atmosphérique y sont contenus. Il consiste, comme on sait, à faire basculer un cylindre en verre à double fond, l'un fixe, et l'autre mobile, qui descend tout seul par son propre poids, quand le cylindre est dans la position convenable. J'ai cherché inutilement à me procurer cet appareil, qui pourrait bien s'adapter à celui à échappement, et j'ai été ainsi forcé d'avoir recours à un autre, d'une construction plus facile.

Il se compose d'un tube en fer terminé par un cône de même métal, dont le diamètre de base est trois ou quatre fois égal à celui du cylindre. Ce cône est retenu au cylindre par une charnière et par un ressort ; en poussant légèrement ce dernier, on peut faire décrire un mouvement de rotation au cône, et l'extrémité du cylindre qui pénétrait dans le cône se trouve dégagée. On prend alors une éprouvette pleine de mercure, on l'introduit dans le tube de fer, et on ramène le cône à sa première position.

On adapte ce système à l'appareil à échappement, on le descend à la mer, et, quand il est arrivé à la profondeur voulue, on abandonne l'anneau de plomb, qui vient par son choc faire basculer l'éprouvette.

Le mercure est projeté dans le cône, et se trouve remplacé par de l'eau de mer, qui ne peut plus s'échapper, à

cause du bain de mercure dans lequel plonge la partie ouverte de l'éprouvette.

Il y a quelques précautions à prendre pour bien faire l'expérience : d'abord il faut s'assurer qu'il ne reste aucune bulle d'air, soit dans le cylindre, soit dans l'entonnoir ; ensuite il faut choisir l'éprouvette de façon que le choc ne la brise pas, et qu'elle ne perde pas trop de mercure dans le mouvement de bascule. Je pense que l'on obtiendrait de bons résultats en plaçant à l'extrémité ouverte un petit ajutage en fer, qu'on souderait avec du mastic. Dans tous les cas, avant d'opérer à de grandes profondeurs, il est bon d'essayer les éprouvettes plusieurs fois à 20 ou 30 mètres, pour reconnaître si elles déversent convenablement.

Quand on a puisé de l'eau que l'on veut conserver, on plonge le doigt dans le mercure, on ferme l'extrémité de l'éprouvette que l'on sort du cylindre, et que l'on place dans un flacon contenant du mercure.

On admet généralement que l'eau mise en contact par sa surface avec des gaz comprimés, et pressée elle-même par eux, en absorbe le même volume que s'ils étaient soumis à la simple pression d'une seule atmosphère, de sorte que le poids absorbé en devient proportionnellement plus fort.

Si la quantité de gaz dissous dans l'eau de mer dépendait, comme nous venons de l'admettre, simplement de la pression, de l'eau puisée à 1 000 mètres, par exemple, étant comprimée par une pression de 100 atmosphères, devrait contenir 100 fois plus de gaz que l'eau qui se trouve à la surface. Or, on sait que l'eau, à la température de 15 degrés environ, à la pression de $0^{m},760$, dissout $\frac{1}{33}$ de son volume de gaz. Ainsi, de l'eau puisée à 1 000 mètres et ramenée à la surface, devrait laisser à peu près dégager trois fois son volume de gaz.

Les résultats obtenus par des expériences exactes sont en désaccord avec la théorie précédente. Le poids de gaz en dissolution dans un poids d'eau de mer déterminé est à peu

près constant, quelle que soit la profondeur où l'eau ait été prise.

On peut, je crois, rendre compte de cette anomalie de la manière suivante :

Si l'on admet que dans l'eau de mer prise à la surface il existe des pores, il faudra supposer que dans celle du fond il y en a à peu près en aussi grande quantité, car l'eau est très-peu compressible.

Maintenant, si le gaz dissous est celui qui glisse dans les espaces qui séparent les molécules liquides, il doit se répandre uniformément au fond et à la surface, car la pression des particules liquides étant supportée par l'eau elle-même, les particules gazeuses glissent dans les pores de l'eau comme dans ceux d'un corps solide. La compression est uniforme, car elle ne dépend que de celle exercée par l'atmosphère et du poids du gaz dissous qui est négligeable. Cette hypothèse a de l'analogie avec celle de Dalton pour les pressions exercées par un mélange de gaz, quand il suppose que chaque gaz agit comme s'il était seul.

Dans ce qui précède nous avons admis que la température de la mer était la même au fond et à la surface; il n'en est généralement pas ainsi. L'eau absorbe d'autant plus de gaz qu'elle se refroidit davantage, la pression étant constante; par conséquent, l'eau retirée d'une couche où la température est à 3 ou 4 degrés, et ramenée dans un milieu où la température est bien supérieure, doit laisser dégager une certaine quantité de gaz dépendant de la différence des températures.

Voici les résultats obtenus dans plusieurs opérations exécutées dans les environs d'Alger.

14 *juillet* 1841. — L'appareil est envoyé à 65 mètres, on le retire à moitié plein d'eau. Quelque temps après la sortie il s'est dégagé de petites bulles sur la paroi intérieure du tube. Ces bulles s'étant détachées se sont réunies pour en

former une seule dont le volume n'était pas égal à la cinquantième partie du volume d'eau recueillie.

9 *octobre* 1841. — L'appareil a été lancé à la mer à un quart de lieue en avant d'Alger, vers le nord; il est descendu à 65 mètres. Il a été retiré à moitié plein d'eau. A la sortie on n'a pas aperçu de bulles, et ce n'est qu'au bout de quelques minutes qu'elles sont apparues une à une. Le volume formé par leur réunion équivalait à peu près à la centième partie de celui de l'eau qui les avait contenues.

12 *octobre* 1841. — L'appareil est descendu à 255 mètres, il a bien fonctionné. Au premier coup d'œil on n'a pas aperçu de bulles; ce n'est qu'au bout d'une minute qu'elles ont commencé à paraître. Le dégagement a duré dix minutes. Le volume total n'était pas le cinquantième de celui de l'eau.

23 *juillet* 1842. — L'appareil est descendu à 1 249 mètres, il a bien fonctionné. On l'a retiré plein d'eau. Il ne contenait pas de gaz. Il ne s'est pas dégagé de bulles.

27 *août* 1842. — Un tube à déversement est descendu à 1 249 mètres, on l'a retiré à peu près plein d'eau contenant une quantité de gaz insignifiante. Sur la paroi intérieure il s'est formé quelques petites bulles de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre, et à la partie supérieure, une de 2 millimètres.

19 *décembre* 1842. — On a filé 1 606 mètres de corde. Le tube est revenu plein d'eau. Il n'y avait pas de gaz. Il ne s'est pas dégagé de bulles.

M. Gay-Lussac, dans les *Annales de Physique*, t. VI, cite les expériences suivantes, faites par lui pour s'assurer si un liquide contenant un sel en suspension pendant longtemps, la partie inférieure serait plus chargée que la partie supérieure.

1°. Un tube de verre de 2 centimètres de diamètre, et de 2 mètres de longueur, fermé par un de ses bouts, fut rempli d'une dissolution saturée de sel marin. On le boucha, et il fut placé dans la cave de l'Observatoire. Le tube, visité de temps en temps, n'a présenté aucun dépôt de sel

à sa partie inférieure, même au bout de vingt mois;

2°. Un matras contenant une cristallisation de nitre a été renversé, entièrement plein d'eau-mère, sur un bain de la même eau, et placé dans les caves de l'Observatoire. Huit mois après, les cristaux n'étaient pas diminués d'une quantité sensible.

J'ai entrepris des expériences analogues. Un tube de 2 $\frac{1}{2}$ centimètres de diamètre, et long de 1 mètre, a été fermé à un bout et rempli avec une dissolution assez concentrée de sulfate de zinc. Un aréomètre très-sensible, et terminé en pointe à sa partie supérieure, a été placé dans le tube que l'on a alors fermé à l'autre extrémité. Le tube a été ensuite adapté verticalement à un mur sur lequel il y avait une échelle graduée en millimètres. Pendant deux ans on a observé ce tube de mois en mois, et l'on n'a remarqué aucune variation dans la densité. L'extrémité de la pointe de l'aréomètre correspondait à la même division de l'échelle pour la même température de l'appartement.

Un autre appareil de même nature a été rempli avec une dissolution de sel marin assez concentré. Il a donné les mêmes résultats que le précédent. Ainsi, on peut conclure de ces expériences que les molécules salines d'une dissolution dont la température est constante, et la même dans toutes ses parties, ne tendent point à descendre à la partie inférieure.

Dans la Méditerranée, à 3 ou 400 mètres de profondeur, la température est de 12°,6, et au-dessous de cette profondeur elle reste invariable. S'il y a des différences à observer dans la quantité de sel tenue en dissolution dans les eaux de cette mer, c'est dans la couche où la température varie qu'il faut les chercher.

J'ai puisé de l'eau à 100 mètres et à 1 606 mètres de profondeur, et j'ai trouvé la même densité qu'avec celle recueillie à la surface.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — AVRIL 1843.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	751,90	+13,0		750,85	+15,8		750,43	+18,6		751.91	+13,3		+19,3	+ 9,0	Couvert.....	S.
2	750,89	+14,0		752,15	+16,3		752,35	+17,0		754,88	+11,8		+17,0	+10,2	Éclaircies.....	S. O. assez f.
3	757,20	+14,2		756,18	+16,5		754,04	+17,2		749,85	+12,8		+18,3	+ 9,3	Très-nuageux.....	S. O.
4	746,36	+13,7		747,00	+14,7		748,67	+11,7		754,92	+ 8,5		+17,9	+11,4	Éclaircies.....	O. S. O.
5	753,79	+ 9,0		754,68	+ 9,2		755,77	+12,4		760,20	+ 8,2		+13,2	+ 4,8	Forte pluie.....	O.
6	759,46	+10,0		757,49	+11,0		755,99	+14,0		755.97	+12,8		+13,8	+ 4,4	Pluie	S.
7	754,38	+12,3		753,60	+14,5		752,12	+14,5		750,60	+12,9		+15,2	+11,0	Couvert	S. S. O.
8	751,32	+13,0		752,43	+15,0		752,43	+14,9		751,45	+11,3		+15,7	+10,5	Nuageux	S. O.
9	744.91	+10,6		743,61	+10,6		742,42	+12,1		745,92	+ 7,2		+12,5	+ 8,0	Couvert	N. E.
10	753,63	+ 5,4		754,50	+ 5,7		755,41	+ 2,8		756,21	+ 2,8		+ 7,0	+ 2,0	Pluie.....	N. E.
11	756,81	+ 6,5		756,83	+ 6,4		757.05	+ 6,0		758,88	+ 1,8		+ 7,3	+ 0,1	Pluie par moments...	N. O.
12	756,76	+ 5,7		755,60	+ 7,3		753,48	+ 6,4		754,76	+ 2,5		+ 7,1	— 1,3	Couvert	S. O.
13	752,80	+ 8,4		752,75	+ 8,6		752,53	+ 7,5		755,92	+ 3,3		+10,4	— 1,9	Nuageux	O. S. O.
14	759,93	+13,7		759,58	+ 9,7		758,84	+12,2		759,33	+ 8,0		+11,8	— 0,5	Nuageux	N. O.
15	761,96	+ 9,5		761,65	+13,8		760,38	+13,8		758,44	+10,1		+15,0	+ 6,1	Couvert.....	O. S. O.
16	752,85	+12,2		751,66	+17,6		750,87	+19,1		751,34	+14,2		+19,8	+ 6,0	Vaporeux	S. E.
17	752,46	+14,8		752,85	+17,6		753,29	+17,2		756.00	+12,2		+19,5	+10,5	Couvert.....	S. calme.
18	759,20	+13,5		759,35	+11,8		757,98	+16,4		758,05	+12,4		+17,0	+ 6,8	Beau.....	N.
19	755,61	+14,6		754,03	+20,0		752,15	+21,0		751,58	+13,9		+22,0	+ 6,2	Assez beau.....	S. E.
20	751,96	+18,5		751,46	+22,6		750,67	+22,5		751,58	+14,1		+25,0	+10,3	Nuageux.....	O. S. O.
21	754,10	+11,0		754,87	+14,3		754,88	+15,8		756,04	+12,0		+16,5	+ 9,2	Couvert.	N. O.
22	757,19	+12,2		758,14	+13,6		758,62	+14,1		760,78	+ 8,5		+16,0	+ 8,0	Très-nuageux.....	O.
23	759,19	+ 9,8		758,49	+11,8		756,66	+13,1		757,36	+ 7,4		+14,1	+ 3,0	Couvert.....	S. S. O.
24	753,91	+10,0		754,97	+12,5		754,45	+13,0		753.71	+ 8,2		+14,0	+ 5,2	Très-nuageux.....	N. E.
25	754,36	+11,6		752,83	+13,0		751,62	+12,7		752,18	+ 8,1		+13,5	+ 2,3	Couvert	S.
26	751,56	+11,1		751,13	+ 7,0		751,70	+ 8,4		753,37	+ 5,4		+12,5	+ 5,0	Couvert	N. O. fort.
27	752,60	+ 8,0		753,50	+ 8,7		753,89	+11,0		756,45	+ 7,0		+11,5	+ 3,8	Très-nuageux.....	O. N. O.
28	755,59	+10,8		754,39	+14,2		752,92	+15,8		751,83	+11,8		+16,0	+ 1,1	Beau.....	S. S. O.
29	750,01	+11,2		749,27	+14,1		748,59	+15,1		747.74	+12,8		+15,9	+ 8,1	Couvert	S. E.
30	751,85	+15,2		752,26	+17,2		751,03	+18,8		751,76	+15,0		+19.9	+ 8,8	Nuageux.....	S. E.
1	752,38	+11,5		752,25	+12,9		751,96	+13,5		753,10	+10,2		+15,0	+ 8,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,03	+11,7		755,88	+13,5		754,72	+14,1		755,59	+ 9,2		+15,5	+ 4,2	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5.826
3	754,14	+11,1		753,98	+12,6		753,44	+13,8		754,32	+ 9,6		+15,0	+ 5,4	... Moy. du 21 au 30	Terr. 5.100
	754,15	+11,4		753,94	+13,0		753,71	+13,8		754,34	+ 9,7		+15,1	+ 5,9	... Moyenne du mois.....	+10,5

TABLE DES MATIÈRES,

Tome VII. (3me Série.)

Pages.

Sur l'affinité chimique; par M. MITSCHERLICH (Suite)..... 5

Sur les réactions chimiques produites par les corps qui n'interviennent que par leur contact; par M. E. MITSCHERLICH 15

Sur la constitution de l'acide hypophosphoreux; par M. AD. WURTZ..... 35

— Acide hypophosphoreux..... *Ib.*

— Hypophosphite de chaux..... 38

— Hypophosphite de baryte..... 39

— Hypophosphite de plomb 43

Rapport fait à l'Académie des Sciences, le 26 décembre 1842, au nom d'une Commission composée de MM. *Arago, Babinet, Piobert, Regnault* rapporteur, sur un Mémoire de M. le docteur POISEUILLE, ayant pour titre : « Recherches expérimentales sur le mouvement des liquides dans les tubes de très-petits diamètres »..... 50

Sur quelques séparations opérées au moyen de l'acide sulfureux ou des sulfites alcalins; par M. P. BERTHIER..... 74

Méthode pour déterminer numériquement la force électromotrice d'une pile à effet non constant; par M. J.-C. POGGENDORFF..... 87

— Application du procédé des compensations..... 110

Discussion de quelques observations de M. *Pelouze* sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristal-

Pages.
lin; par M. Gay-Lussac..... 113
Extrait d'une Lettre de M. Agassiz à M. *de Humboldt*, en date du 19 novembre 1842, et relative aux glaciers.... 125
Observations météorologiques du mois de janvier 1843 .. 128
Considérations sur les équivalents de quelques corps simples et composés; par M. Charles Gerhardt.. 129
Sur la formation de la céruse; par M. C. Hochstetter.... 144
Note sur la fermentation urinaire; par M. Jaquemart..... 149
Note sur la nicotine ou alcali du tabac; par M. Barral.... 151
Sur le glucinium et ses combinaisons ; par M. Awdejew. 155
Nouvelles analyses sur le cymophane de Haddam ; par M. A. Damour..... 173
Mémoire sur l'acide hypochloreux, suivi de quelques observations sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé; par M. J. Pelouze..... .. 176
Purification de l'acide sulfurique à 1 at. d'eau, et rectification du nombre proportionnel du zinc; par M. Jacquelain.. 189
Considérations relatives à l'action chimique de la lumière; par M. Arago..... 207
Recherches sur la salicine; par M. Ch. Gerhardt..... 215
Expériences de M. Moser, de Königsberg, sur la formation des images daguerriennes, et sur une nouvelle espèce d'images qui se forment en l'absence complète de la lumière. 229
Lettre de M. *Breguet* relative à un phénomène qui confirme les expériences de M. Moser..... 236
Sur les images qui se forment sur la surface d'une glace ou de tout autre corps poli, et reproduisent les contours d'un corps placé très-près de cette surface, mais sans contact immédiat; par M. Moser..... 237
Sur la formation des images de Moser; par M. Knorr..... 239
Sur les causes qui concourent à la production des images de Moser; par M. Fizeau..... 240
Sur le gisement des diamants au Brésil; par M. Lomonosoff. 241
Sur une très-grosse pépite d'or trouvée dans la partie méridionale de l'Oural; par M. Kokcharoff..... .. 243
Recherches sur les matières grasses du beurre; par M. C. Broméis..... 245

Pages.

Recherches sur les alcalis organiques; par M. GERHARDT.. 251
Sur des incendies qui paraissent dus à des chutes d'aérolithes. 253
Observations relatives à l'abaissement du baromètre observé le 12 janvier dernier; par M. ARAGO..... 255
Observations météorologiques du mois de février 1843.... 256
Recherches sur les combinaisons de l'eau avec les hydracides; par M. A. BINEAU..... 257
Recherches chimiques sur l'essence de valériane et l'essence d'estragon; par M. CH. GERHARDT..... 275
Sur la préparation du bleu de Prusse; par M. E. JACQUEMYNS. 295
Mémoire sur les combinaisons oxygénées du chlore; par M. MILLON..... 298
Sur la distribution, la valeur et la législation des eaux dans l'ancienne Rome; par M. DUREAU DE LA MALLE..... 339
Examen chimique d'une matière sucrée recueillie sur les feuilles du tilleul; par M. LANGLOIS..... 348
Note sur l'article précédent, adressée à M. *Pelouze* par M. BIOT..... 351
Sur une nouvelle construction de la pile voltaïque; par M. REISET..... 355
Observations sur la pile voltaïque présentée par M. *Reiset;* par M. BECQUEREL..... 358
Sur l'emploi du baromètre à siphon, — sur les améliorations à apporter à la construction des baromètres, — sur les causes des oscillations barométriques; par M. DE VILLENEUVE..... 362
Sur la hauteur et la vitesse du météore lumineux du 3 juin 1842; par M. PETIT..... 364
Quelques résultats extraits des observations météorologiques faites à Toulouse; par *le même*..... 370
Note sur des expériences faites par une Commission de l'Institut royal des Pays-Bas, dans le but de vérifier la propriété attribuée à l'huile de calmer les vagues de la mer. 371
Sur un nouveau procédé de polissage des plaques destinées à recevoir les images photograghiques, procédé qui permet d'obtenir des résultats identiques tant que les circonstances extérieures restent les mêmes. (Lettre de M. DAGUERRE à

Pages.
M. *Arago*.) 374
Composition de la poudrette fabriquée à Montfaucon; par M. JACQUEMART 378
Note sur une altération vermineuse du sang d'un chien, déterminée par un grand nombre d'hématozoaires du genre filaire; par MM. GRUBY et DELAFOND 381
Description de l'arsénio-sidérite, nouvelle espèce d'arséniate de fer; par M. DUFRÉNOY 382
Observations météorologiques du mois de mars 1843 384
Observations relatives aux recherches de M. MILLON, sur l'action réciproque de l'acide nitrique et des métaux; par M. GAY-LUSSAC 385
Recherches sur les températures où les volumes spécifiques des différentes substances sont comparables; par M. HERMANN KOPP 389
Développement d'électricité dans le jet de vapeur d'une chaudière; par M. ARMSTRONG 401
Sur le changement de couleur du biiodure de mercure; par M. ROBERT WARINGTON 416
Expériences sur le mode de propagation des ondes à la surface des liquides; par M. DYAR 421
Mémoire sur l'existence du courant électrique musculaire dans les animaux vivants ou récemment tués; par M. MATTEUCCI 425
Sur les lois de l'induction des courants par les courants; par M. ABRIA 462
Nouvelle analyse de la Gay-Lussite; par M. BOUSSINGAULT .. 488
Détermination des formes primitives et secondaires de la Gay-Lussite; par M. DESCLOIZEAUX 489
Observations sur la calcite; par *le même* 494
Sur un moyen nouveau de sonder à la mer; par M. G. AIMÉ. 497
Observations météorologiques du mois d'avril 1843 506

PLANCHES.

Pl. I. — Sur le mode de propagation des ondes. — Sur le développement d'électricité par un courant de vapeur. — Sur le changement de couleur du biiodure de mercure.

Pl. II. — Sur l'existence du courant électrique musculaire dans les animaux vivants ou récemment tués. — Détermination des formes primitives et secondaires de la Gay-Lussite. — Sur les lois de l'induction des courants par les courants. — Sur un moyen nouveau de sonder à la mer.

FIN DE LA TABLE DU TOME SEPTIÈME.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.

…veloppement d'électricité par un courant de vapeur,
par M.r Armstrong.

Fig. 2.

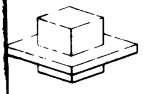


Fig. 3.

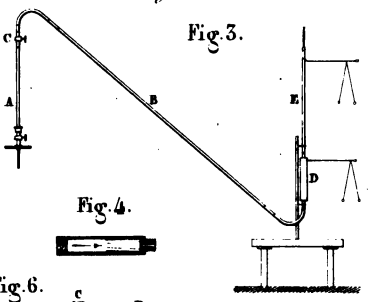


Fig. 4.

Fig. 6.

Fig. 5.

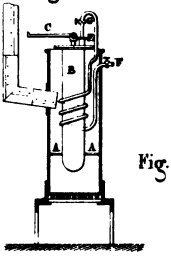


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 11.

…rreur, par M. Warrington.

Fig. 3.

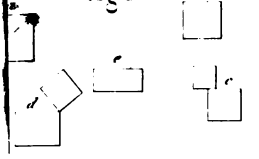
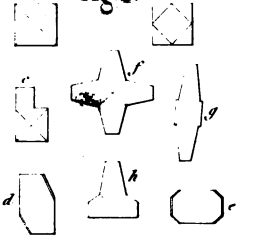


Fig. 4.



E. Normand sc.

Détermination des formes primitives et secondaires de la Gay-Lussite, par M. Descloizeaux.

Fig. 2.

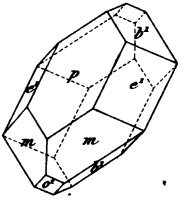
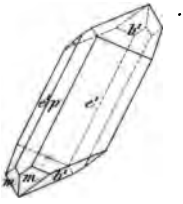


Fig. 3.



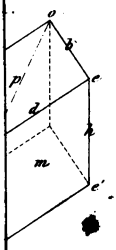


Fig. 5.

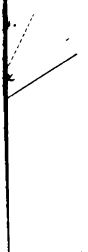


Fig. 6.

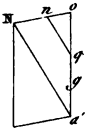
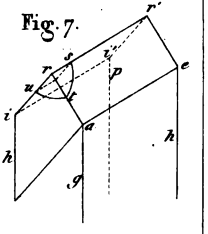


Fig. 7.



Célestine.

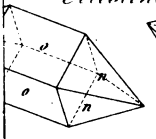
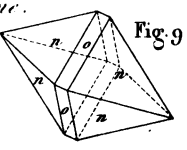


Fig. 9.



Calcite.

Fig. 10.

Mémoire sur un moyen nouveau de sonder à la mer, par M. Aimé.

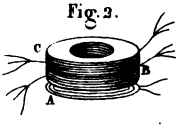
Fig. 2.

Fig. 1.

...ve sur les lois de l'induction ...courants par les courants, par M. Abria.

1.

Fig. 2.



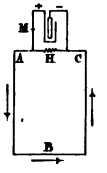


Fig. 3.

E. Wormser sc.

…eloppement d'électricité par un courant de vapeur,
par M.r Armstrong.

Fig. 2.

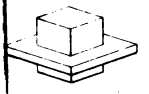


Fig. 3.

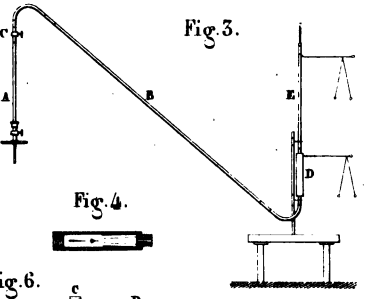


Fig. 4.

Fig. 6.

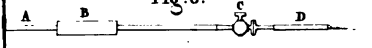


Fig. 5.

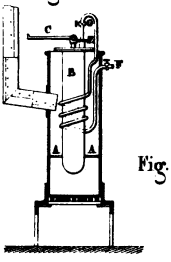


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

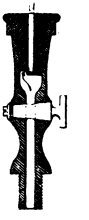


Fig. 11.

…rveur, par M. Warrington.

Fig. 3.

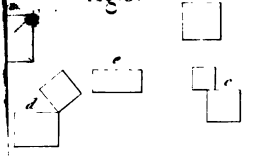
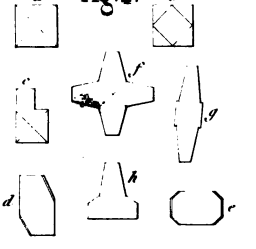


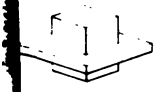
Fig. 4.



E. Normand sc.

Développement d'électricité par un courant de vapeur, par M.r Armstrong.

Fig. 2.



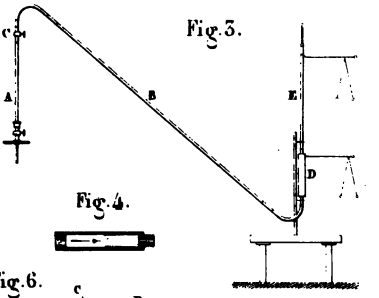


Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 6.

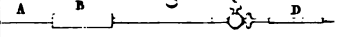


Fig. 5.

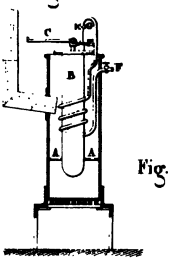


Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 11.

Hérouse, par M. Warington.

Fig. 3.

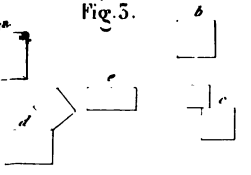
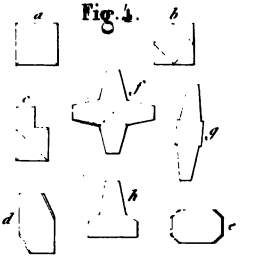
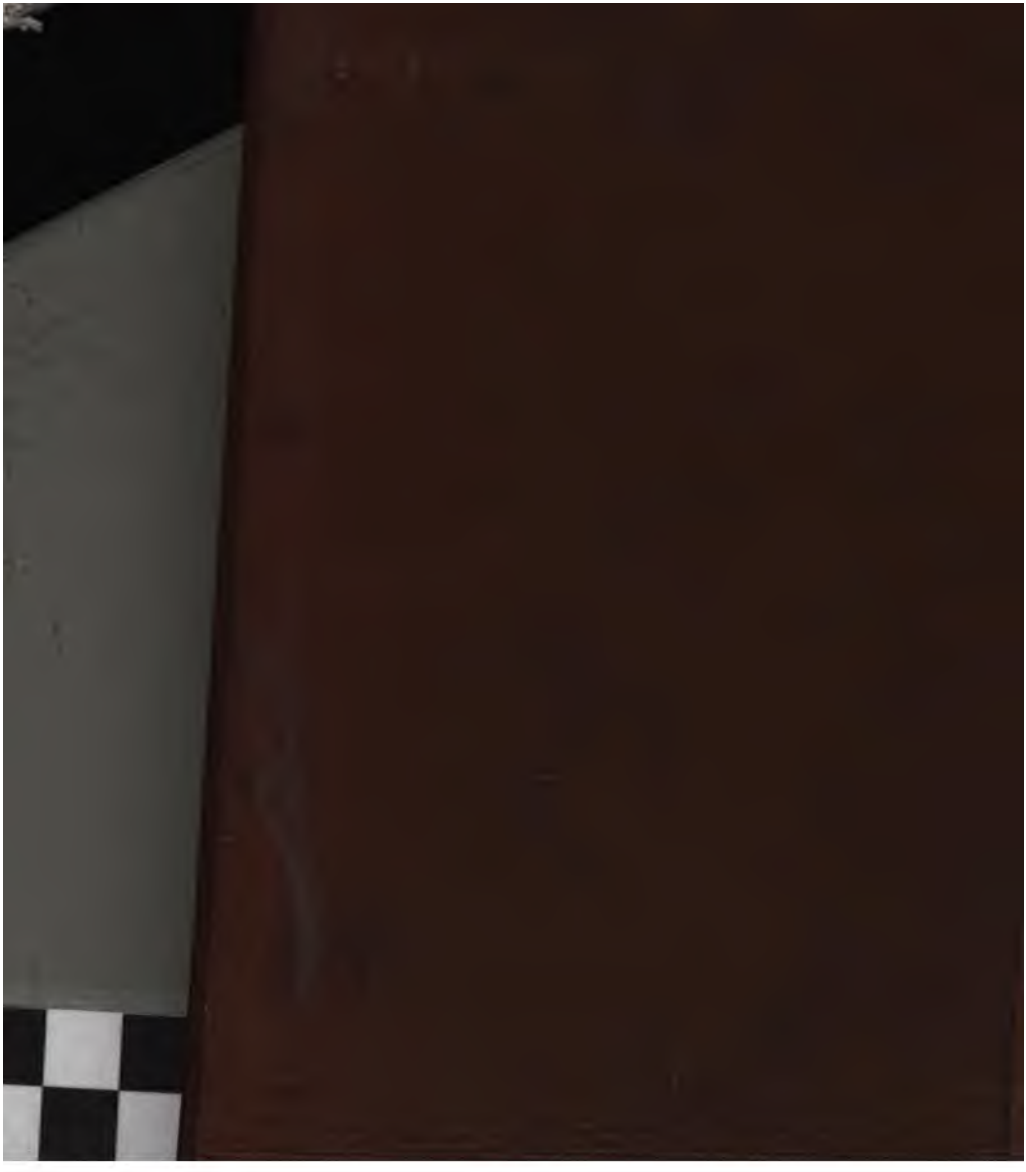


Fig. 4.



E. Normand sc.

LEATHER — FULL CHROME